

Ю. Н. ВОДЯНИЦКИЙ

**СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
И ИХ РОЛЬ В ОХРАНЕ ПОЧВ**

Москва

2010

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НАУК
ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ имени В.В. ДОКУЧАЕВА

Ю. Н. ВОДЯНИЦКИЙ

**СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
И ИХ РОЛЬ В ОХРАНЕ ПОЧВ**

Москва

2010

ББК 40.3

В62

УДК 631.41

Рецензент доктор биологических наук И.О. Плеханова.

Ю.Н. Водяницкий

В62. Соединения железа и их роль в охране почв. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010.

В монографии собраны и систематизированы сведения о минералах железа (III) и (II) в почвах. Рассмотрены особенности действия на них наиболее популярных реактивов Тамма и Мера–Джексона, описаны их недостатки. Рассматриваются превращения соединений железа в оглеенных почвах с развитым и неразвитым оксидогенезом. Анализируются важнейшие процессы с участием железа в загрязненных почвах. Среди них роль гидроксидов железа в биodeградации нефти в загрязненных почвах; роль соединений железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в аэрогенно и гидрогенно загрязненных почвах и другие вопросы.

ISBN

ББК П03

© Почвенный институт им. В.В. Докучаева
Россельхозакадемии, 2010
© Водяницкий Ю.Н., 2010

*Если какая-либо новая отрасль науки
является действительно жизненной,
то центр интереса в ней с годами
неизбежно должен перемещаться.
Н. Винер «Кибернетика»*

ВВЕДЕНИЕ

Это утверждение знаменитого основателя кибернетики справедливо для любой отрасли знания, включая почвоведение. Если перейти к отдельным направлениям почвоведения, то и для них это правило соблюдается. Покажем это на примере химии почв, хотя новые тенденции не сразу осознаются специалистами. Еще в 1985 г. Д.С. Орлов определил химию почв, как «раздел почвоведения, изучающий химические основы почвообразования и плодородия почв» (с. 25). Сейчас такое определение вызывает недоумение – а где же охрана почв? За прошедшие 25 лет почвозащитный раздел химии приобрел очень большое значение. Достаточно сказать, что труды конференций «Современные проблемы загрязнения почв», периодически созываемых кафедрой химии почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, публикуют сотни тезисов. Таким образом, замечен сдвиг интереса в химии почв в сторону почвозащитной тематики. К сожалению, изменение приоритетов не учтено в последнем издании «Химии почв» (Орлов и др., 2005), где устаревшее определение науки дублируется буквально.

Изменение акцентов в развитии науки определяется и другим важным фактором. Как установили химики, технический прогресс приводит каждые 10–20 лет к инструментальной революции, которая изменяет направление развития отраслей химии. Это в полной мере относится и к химии почв.

Обратимся к одному из разделов химии почв – химии почвенного железа. Первые исследования этой темы (С.В. Зонн «Железо в почвах», 1982) были посвящены распределению химически экстрагируемых форм железа в почвах мира. Сходное направление имели в то время книги У. Швертмана. Но география почв имеет естественные границы, а у «мокрых» химических методов анализа форм соединений железа оказалось много недостатков. Дальнейшее развитие пошло по пути физического анализа соединений железа в почвах. Наибольшие успехи достигнуты в направлении изучения новых минералов, биогеохимии железа и роли элемента в судьбе неорганических и органических поллютантов. Таким образом, произошел перенос акцентов с географии и «мокрой» химии на минералогию, биогеохимию и экологию. Углубленное изучение соединений железа стало возможным во многом благодаря применению новой техники, в частности запуску синхротронных рентгеновских установок третьего поколения. С их помощью выявлены тонкие особенности в структуре минералов железа и других элементов. Синхротроны третьего поколения созданы за рубежом, чем и объясняется обилие иностранных источников в списке литературы в настоящей книге.

В данной книге я попытался учесть новые, природоохранные тенденции в изучении соединений железа. При работе над ней я коренным образом переработал предыдущую книгу («Химия и минералогия почвенного железа», 2003) с учетом изменения направления мирового информационного потока. Это позволило придать работе экологический уклон.

При сокращении численности ученых в России (по некоторым данным в 2.5 раза) важно определиться с выбором научных исследований: на все направления химии почв специалистов не хватит. Я думаю, что приоритетным направлением может стать природоохранная тематика. Это и определило содержание настоящей книги о роли почвенного железа.

Вероятно, нынешнее направление изучения почвенного железа не вечно. В будущем появятся новые тенденции, но как пойдет развитие химии почвенного железа, об этом можно только гадать.

Я благодарю А.А. Васильева, М.Н. Власова, А.В. Климову, Е.С. Лобанову, Н.С. Мергелова, Е.В. Прокопович, А.Н. Чащина, представивших образцы для анализа, и К.А. Румянцеву, участвовавшую в выполнении ряда опытов. Особая признательность И.О. Плехановой за рецензирование книги и полезные советы.

РАЗДЕЛ 1. МИНЕРАЛЫ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ

Глава 1. МИНЕРАЛЫ ЖЕЛЕЗА (III)

Основные минералы железа в почвах представлены оксидами и гидроксидами. Минералы других классов – карбонаты и сульфиды – встречаются гораздо реже. Но чаще всего в почвах встречаются оксиды и гидроксиды железа. Последние образуют ряд минералов, различающихся термодинамической стабильностью. Это – ферригидрит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, ферроксигит δFeOOH , лепидокрокит γFeOOH и гетит αFeOOH . К термодинамически нестабильным относят все гидроксиды, кроме гетита. Нестабильные гидроксиды железа несут важную почвенную информацию. Во-первых, эти молодые минералы свидетельствуют об идущем в настоящее время оксидогенезе железа. С течением времени ферроксигит может спонтанно переходить в гетит, а ферригидрит – в гематит или гетит. Во-вторых, присутствие их говорит об активности в почве гетеротрофных окисляющих микробов. Активны эти микроорганизмы при низком содержании Fe в растворе и при низкой концентрации органических кислот (Савенко, 1990). Без участия микроорганизмов при достаточно высокой активности Fe в растворе железо осаждается химически с формированием гетита или лепидокрокита (Водяницкий, Добровольский, 1998). Иногда частицы гетита и лепидокрокита образуются биогенным путем.

Среди оксидов железа наиболее стабильный и распространенный минерал – гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) менее устойчивы и встречаются гораздо реже.

Ферригидрит

Свойства. Химическая формула ферригидрита долго была неопределенной. Химический состав образцов минерала в значительной мере зависит от дисперсности слагающих его доменов, размер которых колеблется от 2 до 6 нм. Анионы на поверхности частиц представлены группами OH^- и связанными с ними молекулами H_2O , что в зависимости от объема частиц и меняет соотношение $\text{O}:\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ в их составе. По этой причине различаются химические формулы минералов, предложенные разными авторами.

Рассел (Russel, 1979), первым обнаруживший структурные гидроксогруппы, предложил такую формулу ферригидрита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Позже Эглтон и Фицпатрик (Eggletton, Fitzpatrick, 1988) установили, что изменение общего состава образцов ферригидрита не влияет на состав элементарной ячейки минерала, который близок к составу ячеек полиморфных модификаций FeOOH .

Исследования, выполненные В.А. Дрицем с соавт. (1995), показали, что реальный ферригидрит представляет собой гетерогенную смесь трех компонентов: структурноупорядоченного и дефектного ферригидритов, а также ультрадисперсного гематита с размерами доменов когерентного рассеяния ~ 2 нм. Мельчайшие частицы гематита играют роль «затравок» или зародышей новой фазы. Этим объясняется возможность твердофазного превращения в природных условиях ферригидрита в гематит. Перестройка анионной упаковки ферригидрита в гематитовую идет под влиянием дегидратация в результате повышения температуры и аридизации почв.

Величина свободной энергии образования ферригидрита $\Delta G^0 = -695.8$ кДж/моль. Стандартный редокс потенциал ферригидрита $E_0 = 1.06$ В. Плотность 3.96 г/см³ (Schwertmann, Taylor, 1977). Кристаллы образуют агрегаты размером 100–300 нм. Ферригидрит хорошо растворяется в кислом оксалате аммония даже в темноте.

Все природные ферригидриты на ИК-спектрах дают дополнительную полосу в области 1000 см⁻¹ за счет связи $\text{Si}-\text{O}$. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением количества примеси SiO_2 в ферригидрите.

Идентификация в почвах ферригидрита методом рентген-дифрактометрии основана на максимальном отражении (110), с $d = 0.252\text{--}0.256$ нм. Однако на этот же интервал отражения приходится максимальный рефлекс (100) ферроксигита δFeOOH (Гипергенные окислы..., 1982). Исторически сложилось так, что рентген-дифрактометрически ферригидрит в почвах был изучен раньше, чем ферроксигит. В результате рефлекс с $d = 0.252\text{--}0.256$ нм однозначно присваивали ферригидриту. Громадный объем рентгеновских исследований, выполненных под

руководством У. Швертмана, показал, что на дифрактограммах илистых фракций этот рефлекс встречается весьма часто. Его интерпретировали как свидетельство широкого распространения в почвах ферригидрита. Но сейчас рассматривать этот рефлекс как твердое доказательство присутствия в почвах ферригидрита нельзя. Наилучший метод выявления ферригидрита в почвах – электронная просвечивающая микроскопия, сопровождаемая микродифракцией электронов.

Образование. Ферригидрит образуется в результате гидролиза солей Fe(III), и этим он отличается от других термодинамически нестабильных гидроксидов железа: лепидокрокита или фероксигита, которые образуются из солей Fe(II). В результате такого генетического различия доминирование в почвах ферригидрита или гидроксидов, наследников бруситовой решетки Fe(OH)₂, может указывать на различные редокс и кислотно-основные условия в период их синтеза. Ферригидрит образуется при неорганическом катализе окисления Fe(II) с участием кремнезема. Биота участвует в синтезе ферригидрита при утилизации органических лигандов в составе Fe(III)-органических комплексов.

Превращения. Ферригидрит является предшественником других, более устойчивых (гидр)оксидов железа, в первую очередь, гематита и гетита. Опыты по лабораторной кристаллизации ферригидрита проводились неоднократно. Установлено, что природа конечных минералов определяется действием таких факторов, как pH, температура, количество и состав чужеродных ионов.

Влияние pH изучено достаточно хорошо. При pH 6 в условиях дефицита протонов из ферригидрита образуется в основном гематит, а при pH 5 – гетит. В умеренно кислых оглеенных почвах под воздействием ионов Fe²⁺ ферригидрит превращается в более стабильный гетит. Превращение может идти через фазу распада ферригидрита.

На результаты кристаллизации ферригидрита влияют как анионы, так и катионы. Влияние анионов наиболее детально изучено на примере фосфатов (Galvez et al., 1999). Действие фосфатов оценивали по величине атомного отношения P : Fe. С ростом отношения P : Fe степень растворимости ферригидрита оксалатом, т.е. отношение Fe окс : Fe вал, увеличивается. Значит, кристаллизация ферригидрита замедляется, причем уже при невысокой доле фосфатов в системе – при отношении P : Fe < 2%. Увеличение pH приводит к росту упорядоченности частиц ферригидрита.

Кроме фосфатов, на судьбу ферригидрита сильно влияют силикаты. Превращение ферригидрита в гематит замедляется, если его частицы содержат примесь аморфного SiO₂. Кремний ингибирует кристаллизацию ферригидрита и способствует его сохранению в почве.

Ферригидрит закрепляет катионы многих тяжелых металлов. Этот процесс привлекает внимание почвоведов-экологов. Среди механизмов, влияющих на удаление тяжелых металлов из раствора, наиболее важным является совместное осаждение Fe и тяжелых металлов. В результате соосаждения токсичность и биологическая доступность тяжелых металлов в почве снижаются. При совместном осаждении с Fe ионы Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ и Zn²⁺ входят в рентгено-аморфные частицы гидроксидов железа (Martinez, McBride, 1998). Со временем тяжелые металлы закрепляются либо в результате диффузии ионов металла в глубь частиц, либо вследствие трансформации плохо окристаллизованного гидроксида в хорошо окристаллизованный. Для Cu²⁺ доказано вхождение в структуру кристаллизующегося гидроксида. При pH 7 совместно осажденные Cd и Pb становятся менее растворимыми после трансформации ферригидрита в гетит. При этом Cd входит в кристаллическую решетку гидроксида и поэтому прочнее закрепляется при старении гидроксида, чем Pb.

Катионы тяжелых металлов замедляют трансформацию ферригидрита при высоком атомном отношении Me : Fe. Совместное осаждение Fe с тяжелыми металлами (Cu, Co, Mn) тормозит трансформацию ферригидрита в более окристаллизованные минералы. Эффект замедления трансформации снижается в последовательности: Cu >> Co >> Mn (Martinez, McBride, 1998).

Присутствие Cu²⁺ приводит к увеличению доли гематита по сравнению с долей гетита при старении ферригидрита. Медь и другие металлы предотвращают образование частиц гетита на

двух стадиях эволюции: вначале затрудняя растворение частиц ферригидрита, а затем препятствуя образованию и росту ядер гетита в растворе.

При хемогенном синтезе трансформация ферригидрита больше зависит от темпа подщелачивания среды и меньше – от присутствия тяжелых металлов. Тяжелые металлы при общей концентрации ниже 1 моль% индуцируют образование смешанных продуктов, некоторые из которых характеризуются слабой упорядоченностью структуры. Темп подщелачивания, определяющий скорость хемогенного синтеза, сильно влияет на степень упорядоченности образующегося ферригидрита. Быстрое подщелачивание среды приводит к синтезу неокристаллизованного 1-линейного ферригидрита, а медленное – к более упорядоченному 9-линейному (образец дает 9 рефлексов на рентген-дифрактограмме). Они различаются по размеру доменов когерентного рассеяния: у 1-линейного ферригидрита домены меньше, чем у 9-линейного. Последний проявляет заметную устойчивость к дальнейшему старению: он сохраняется после 60-суточного нагревания при температуре 700°C. После такого же воздействия на 1-линейный ферригидрит образуются частицы гематита.

Старение и температурная трансформация ферригидрита влияют на растворимость соосажденных тяжелых металлов. После температурного воздействия на ферригидрит растворимость Cu, Cd и Zn уменьшается. Предполагается проникновение в глубину пор микроагрегата ферригидрита ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} . Для ионов Cu^{2+} допускается даже возможность попадания в структуру ферригидрита. При этом имеет значение близость ионных радиусов Cu^{2+} и Fe^{3+} , способствующая вхождению ионов меди в решетку новообразованного гематита (Martinez, McBride, 1998).

Распространение. Сохранению ферригидрита как слабоупорядоченного гидроксида способствуют неорганические и органические ингибиторы кристаллизации. Среди природных неорганических ингибиторов важную роль выполняет кремнезем. Ферригидрит часто находят в почвах, где грунтовые воды богаты кремнием или почвы обогащены доступным Si. В подзолистых почвах в штате Нью-Йорк, США, с помощью электронной микроскопии обнаружены частицы ферригидрита в трех образцах почв из иллювиальных горизонтов Bw, Bs и Bs2 (Johnson, McBride, 1989). В них концентрируются плохо окристаллизованные алюмосиликаты типа имоголита. Благодаря имоголиту в илистой фракции содержится много подвижного кремния: > 1.5%. Большое количество подвижного Si способствует синтезу слабо окристаллизованного ферригидрита в иллювиальных горизонтах подзолистых почв. Напротив, если железистые воды содержат мало Si, как в окисолях центральной Бразилии, то в ручьях охристые осадки представлены гетитом и лепидокрокитом, но не ферригидритом (Schwertmann, 1988b).

Помимо неорганических ингибиторов кристаллизации, в почвах важную роль играют органические. Ингибирующее действие органического вещества обнаружено в иллювиальном горизонте подзолов и в псевдофибрах подзолов и оглеенных почв. Цементированные слои образуются в песчаных почвах Германии, Бельгии, Великобритании. Толщина такого слоя всего 2–10 мм, он имеет красно-бурую или черную окраску за счет цементации зерен кварца (гидр)оксидами железа и/или марганца или Fe-органическими комплексами. В псевдофибрах содержатся ферригидрит, гетит и реже лепидокрокит. Ферригидрит преобладает при высоком содержании органического углерода: $\text{C}_{\text{орг}} > 5\%$. В тех же слоях, где $\text{C}_{\text{орг}} < 2\text{--}3\%$, доминируют гетит и лепидокрокит (рис. 1).

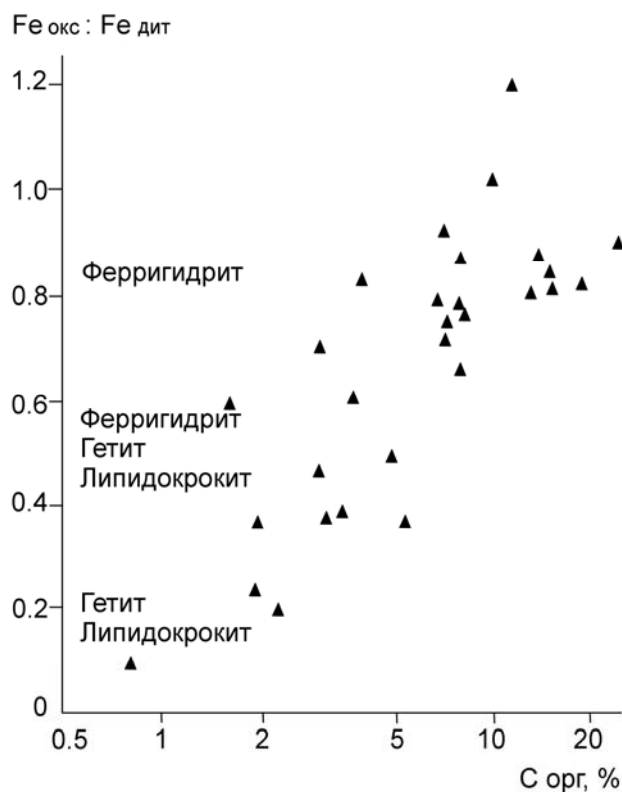


Рис. 1. Влияние содержания органического вещества в глинистой фракции псевдофибров в подзолах на отношение Fe окс: Fe дит и состав гидроксидов железа.

Но аналитический материал У. Швертмана, полученный методом рентген-дифрактометрии глинистой фракции, требует критического рассмотрения. Если идентификация рентгеном гетита и лепидокрокита достаточно надежна, то в отношении ферригидрита этого сказать нельзя. Выше мы отмечали, что главный рефлекс ферригидрита совпадает с рефлексом ферроксигита. Поэтому данные Швертмана следует интерпретировать весьма осторожно. Можно сказать так, что в тех почвенных образцах, где Швертман выявляет ферригидрит, возможно присутствие и ферроксигита.

Согласно Швертману (1988б), область доминирования ферригидрита характеризуется относительно большим содержанием органического вещества и высоким уровнем поступления Fe. Но по поводу влияния органического вещества на образование ферригидрита есть и другое мнение. Ф.В. Чухров (Гипергенные окислы..., 1975) считает, что в осадках и, видимо, в почвах с повышенным количеством органического вещества ферригидрит нестабилен, Fe^{3+} восстанавливается и переходит в состав слоистых силикатов, образуя, в частности, железистый хлорит. Теория Ф.В. Чухрова вполне обоснована.

Иногда условия синтеза ферригидрита в почвах правильнее статистически связывать не с количеством гумуса, а с величиной pH. Приведем некоторые данные.

В гумусовом горизонте бурой лесной автоморфной почвы на возвышенности (Литва) методом микродифракции электронов нами найден Mn-ферригидрит. Его частицы содержат P, что указывает на их биогенную природу. Возможно, что биогенное образование Mn-ферригидрита связано с подкислением среды в гумусовых горизонтах, где величина $\text{pH}_{\text{сол}}$ опускается до 6.4–6.8, против 7.2–7.6 в нижележащих горизонтах, где ферригидрита нет. На том же опытном участке на расстоянии 300 м в низине в оглеенной бурой почве слабо окристаллизованный ферригидрит отсутствует, так как он не может существовать в восстановительных условиях. Известно, что при снижении величины E_h и проникновении ионов Fe^{2+} в решетку ферригидрит растворяется, а из растворенного железа образуется более стабильный гетит. Именно гетит и присутствует в оглеенной бурой лесной почве.

Ферригидрит найден в Fe-гумусовом подзоле на территории северного Квебека, Канада (Kodama, Wang, 1989). Гидроксид присутствует в гор. Vfc на глубине 15–21 см. Реакция среды кислая: $\text{pH}_{\text{водн}}$ 5.1.

Методом микродифракции электронов ферригидрит найден в дерновых лесных почвах Окско-Мещерского полесья во Владимирской обл. (Водяницкий, 2003). В одном из разрезов биогенный ферригидрит образовался совместно с гетитом в гор. B1f на глубине 17–34 см. Здесь степень упорядоченности частиц гетита различная и иногда настолько низкая, что они близки к рентгеноаморфному состоянию. Это говорит о возможности образования псевдоморфоз гетита по частицам биогенного ферригидрита. В другом разрезе биогенный ферригидрит образовался в гор. BC на глубине 103–176 см. Он представлен либо бесформенными «обрывками», либо округлыми спутано-волокнистыми образованиями, тесно ассоциированными со слоистыми силикатами. Возможно, что в дерновых лесных песчаных почвах ферригидрит образовался в результате биогенной деструкции Fe(III)-органических комплексов.

Характерно образование ферригидрита в молодых почвах на элювио-делювии гранита на Карельском перешейке. Ферригидрит обнаружен нами в очень кислых почвах. Так, Al-ферригидрит образовался в оподзоленном подбуре в иллювиальном гор. Bhfe на глубине 30–40 см, где $pH_{\text{сол}}$ 3.5. Ферригидрит сформировался в буроземе грубогумусном в иллювиальном гор. Vfe на глубине 40–50 см, где $pH_{\text{сол}}$ 2.9.

Важная роль кислотности в образовании ферригидрита подтверждается при изучении статистической связи между pH и долей растворимого оксалата железа от валового в почвах Карельского перешейка. Изучали пять разновидностей почв: подбур типичный и оподзоленный, бурозем грубогумусный, дерново-подзолистую иллювиально-железисто-гумусовую и поверхностно-элювиальную глеевую почвы (Водяницкий, 2003). На график зависимости $(Fe \text{ окс} : Fe \text{ вал}) \sim pH_{\text{сол}}$ нанесем точки, характеризующие ферригидритсодержащие образцы подбура и бурозема (рис. 2). Опытные точки аппроксимируются кривой с максимумом $Fe \text{ окс} : Fe \text{ вал}$ при pH 2.8–3.5. Высокая доля растворимых оксалатом соединений железа характерна именно для ферригидритсодержащих почв. Для образцов подбура и бурозема, где найдены частицы ферригидрита, отношение $Fe \text{ окс} : Fe \text{ вал}$ равно 0.33–0.42. Подчеркнем, что оно приходится на диапазон pH от 3.1 до 3.8. В таких кислых почвах окисление Fe(II) и гидролиз могут идти только с участием катализаторов.

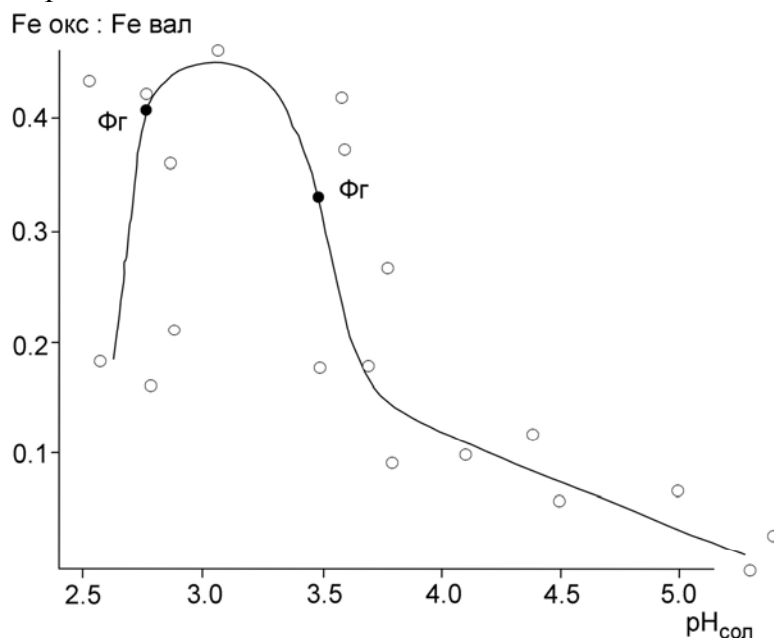


Рис. 2. Статистическая связь между величиной $pH_{\text{сол}}$ и долей оксалаторастворимого железа $Fe \text{ окс} : Fe \text{ вал}$ в почвах Карельского перешейка. Фг – ферригидритсодержащая почва.

Судя по данным электронной микроскопии, катализаторами были железоокисляющие бактерии. Таким образом, в кислой среде подбуров и буроземов из Fe(III) образуется биогенный ферригидрит. Важно подчеркнуть, что кислая среда сама по себе препятствует кристаллизации частиц, сохраняя слабоупорядоченную структуру ферригидрита. При росте

значений pH больше 3.6 отношение Fe окс : Fe вал снижается, поскольку при нейтрализации кислотности частицы гидроксидов кристаллизуются, укрупняются и их растворимость кислым оксалатом аммония уменьшается.

Часто ферригидрит включает небольшое количество Mn, а также Al, Si и P. В подбуре оподзоленном в состав ферригидрита входит большое количество алюминия: Al > Fe.

В лесных почвах европейской части России шире, чем в степных, распространен ферригидрит. Он образуется из неорганических и гумусовых гидроксокомплексов Fe(III). Такие комплексы выявлены А.К. Дегтяревой (1990) в воде Яхромской поймы. Расчет, показал, что при pH 7 и E_H 440 мВ содержание комплекса Fe(III)-ФК составляет ~20%, а содержание комплекса $Fe(OH)_3^0$ достигает ~75%. При таком высоком значении E_H общая концентрация Fe(II) на два порядка ниже, чем концентрация Fe(III). Ферригидритсодержащий осадок в дренажной сети Яхромской поймы образовался, видимо, в основном из гидроксокомплексов $Fe(OH)_3^0$.

Важным является вопрос о судьбе ферригидрита в лесных почвах. Это очень неустойчивый, эфемерный гидроксид, который может превращаться в более стабильные формы: гетит или гематит. В какую именно форму превращается ферригидрит в лесных почвах, мы определяли по числу встречающихся ассоциаций «ферригидрит + гетит» и «ферригидрит + гематит». Оказалось, что ассоциация «ферригидрит + гетит» встречается в лесных почвах в 6 раз чаще, чем ассоциация «ферригидрит + гематит». Из этого следует, что ферригидрит в лесных почвах может превращаться, главным образом, в гетит, но не в гематит. Такой путь эволюции согласуется с данными, известными ранее. Превращению ферригидрит → гетит благоприятствуют три важных фактора: низкая температура, гумидность климата, кислые условия среды с pH от 4 до 6 (Schwertmann, 1988a). Все они имеют место в лесных почвах Русской равнины. Возможно, что превращение ферригидрита в гетит способствует широкой встречаемости гетита в лесных почвах умеренной зоны.

Итак, биогенный ферригидрит характерен для кислых почв (горизонтов) гумидных ландшафтов. В бурой лесной почве он образуется в гумусовом горизонте. Но чаще – в подбурах, буроземах, дерново-подзолистых и дерновых лесных почвах – ферригидрит образуется в иллювиальных горизонтах.

Ферроксигит

Свойства. Химическая формула ферроксигита $\delta FeOOH$. Структуру ферроксигита составляют расположенные по закону плотнейшей упаковки ионы O^{2-} и OH^- , при этом в половине октаэдрических положений статистически распределены ионы Fe^{3+} . Важно отметить, что структура ферроксигита идентична структуре оксида марганца ахтенскита ϵMnO_2 , что способствует образованию Mn-ферроксигита в почвах. Параметры гексагональной ячейки ферроксигита равны: $a = 0.293$ нм и $c = 0.460$ нм. Параметр a соответствует стороне основания октаэдра, c – толщине двух слоев гексагональной упаковки ионов O^{2-} и OH^- (Гипергенные окислы..., 1975). Локальная структура ферроксигита близка структуре гематита (Manceau, Drits, 1993).

Свободная энергия образования тонкодисперсного ферроксигита $\Delta G^0 = -483.9$ кДж/моль (Majzlan et al., 2008). Это значение выше, чем у лепидокрокита или гетита и отражает низкую термодинамическую стабильность ферроксигита. В опыте при температуре 60°C ферроксигит в течение 6 ч полностью превратился в гетит. При температуре 80°C он частично трансформировался в гематит.

Ферроксигит – ферримангнетик с низкой температурой Кюри (155°C). Сильное варьирование в степени упорядоченности приводит к тому, что образуются как «магнитная», так и «немагнитная» его разновидности. Магнитная восприимчивость ферроксигита зависит от размера частиц. Магнитная восприимчивость изученного нами крупнокристаллического образца синтетического ферроксигита достигает $5000 \cdot 10^{-6}$ см³/г, а тонкокристаллического – всего $400 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Магнитная восприимчивость более тонких кристаллов еще ниже. В почвах встречаются преимущественно дисперсные кристаллы ферроксигита с низкой магнитной восприимчивостью.

Наши исследования, основанные на использовании метода микрофракции электронов и энергодисперсионного анализа, показали, что в почвах чисто железистый фероксигит δFeOOH встречается редко. Чаще присутствует Mn-фероксигит. Содержание марганца в нем может колебаться в очень широких пределах: иногда оно оказывается сопоставимым с количеством железа. Химическую формулу Mn-фероксигита записывают в виде $\delta(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn})\text{O}_1 \cdot x(\text{OH})_{1-x}$.

Структуру Mn-фероксигита представляют таким образом. Анионы O^{2-} и OH^- составляют гексагональную упаковку, половина ее октаэдров занята ионами Mn^{4+} и Fe^{3+} . При этом катионы Mn^{4+} и Fe^{3+} распределяются по-разному, и в рамках единой анионной упаковки они образуют кластеры разного химического состава. В железосодержащих кластерах катионы распределены статистически равномерно по доступным октаэдрическим позициям, тогда как в марганецсодержащих кластерах катионы стремятся к послойной сегрегации при составе MnO_2 . Таким образом, структура Mn-фероксигита состоит из параллельных фрагментов фероксигита δFeOOH и ахтенскита εMnO_2 .

Таблица 1. Свойства синтетических фероксигитов (Carlson, Schwertmann, 1980).

№ образца	pH	Fe(II)исх, мМ	Цвет	Fe окс / Fe вал %		Удельная поверхность, $\text{M}^2/\text{г}$
				Fe окс	Fe вал	
4	8	44	5YR 5/8	23	54	143
5	8	13	5YR 5/8	30	55	187
6	8	44	5YR 4/9	31	53	198
9	6	13	5YR 4/9	43	52	305
10	6	44	5YR 4/9	34	52	265
16	5	13	5YR 4/8	46	51	298
19	5	44	5YR 4/8	50	52	240

Карлсон и Швертман (Carlson, Schwertmann, 1980) подробно изучали природные и синтетические образцы фероксигита (табл. 1). Синтезировали фероксигит путем окисления раствора FeCl_2 с помощью H_2O_2 и под воздействием основания NH_4 или NaOH . Дефицит протонов в ходе синтеза (был рост величины pH с 5 до 8) привел к кристаллизации частиц фероксигита, уменьшению его удельной поверхности, повышению устойчивости к действию кислого оксалата аммония. В этом отношении фероксигит не отличается от других синтезируемых гидроксидов железа. Образцы 16 и 19, полученные при pH 5, по данным электронной микроскопии, содержат включения шариков ферригидрита – минерала более сильно растворимого оксалатом аммония по сравнению с фероксигитом, чем и объясняются завышенные значения отношения $\text{Fe окс} : \text{Fe вал} = 0.90\text{--}0.96$.

По данным Л. Карлсона и У. Швертмана (Carlson, Scywertmann, 1980), в одном из природных образцов трехкратная обработка оксалатом в темноте привела к растворению 85% частиц фероксигита, 50% частиц лепидокрокита и 10% частиц гетита. Такая же обработка ферригидрита приводит к 100%-му растворению. Таким образом, по степени растворимости оксалатом гидроксиды железа образуют ряд: ферригидрит > фероксигит > лепидокрокит > гетит.

Mn-фероксигит достаточно устойчив к временному снижению значений E_H в оглеенных почвах. Это предопределяет его большее распространение в железо-марганцевых конкрециях лесных почв, чем ферригидрита.

Распространение. Применение микрофракции электронов показало, что фероксигит чаще встречается в почвах, чем полагали раньше (Водяницкий, Горшков, Сивцов, 1996). Нами выявлено большое количество частиц этого минерала в составе железистых конкреций в элювиальном горизонте ($\text{pH}_{\text{сол}} 5.2$) дерново-подзолистой почвы на покровных суглинках (Можайский район, Московская обл.). Значительное количество Mn-фероксигита обнаружено в железистых конкрециях пахотного горизонта дерново-подзолистой почвы на красноцветных

пермских отложениях (Пермский край). В мелкоземе его содержание было ниже. Такое же соотношение в содержании фероксигита установлено в дерново-подзолистой почве на ленточных глинах (Новгородская обл.). В большом количестве фероксигит найден нами в конкрециях и в небольшом – в мелкоземе почвы из элювиального горизонта.

Фероксигит обнаруживают в песчаных почвообразующих породах. Карлсон и Швертман (Carlson, Scywertmann, 1980) выявили фероксигит в осадках легкого состава на территории юго-западной Финляндии. На одном участке был определен состав воды: рН 6.9, содержание железа 0.1 мМ/л. Помимо фероксигита все образцы осадка содержали гетит, а часть и лепидокрокит.

Обсуждая проблему генезиса фероксигита, эти авторы отнесли к благоприятным условиям легкий гранулометрический состав осадков. Отметим, что в легких почвах Fe(II) и Mn(II) меньше сорбируются слоистыми силикатами, что способствует выпадению железа и марганца в осадок и синтезу фероксигита и Mn-фероксигита. При этом также облегчается синтез вернадита MnO_2 , который каталитически влияет на окисление Fe(II). Благодаря этому Mn-фероксигит чаще синтезируется в легких почвах и осадках, чем в тяжелых.

В тех почвах, где образуется фероксигит, часто встречается и гетит. Но обнаружена приуроченность этих гидроксидов к разным кислотно-основным условиям. Используя данные Ф.В. Чухрова с соавт. (1980), мы разделили все лесные и степные почвы на две группы: с фероксигитом и с гетитом, но без фероксигита. Оказалось, что эти группы почв различаются по величине $pH_{\text{водн}}$ (рис. 3).

Половина фероксигитсодержащих образцов имеет $pH < 6$, тогда как все почвы с гетитом, но без фероксигита $pH > 6$. Это различие говорит об активности железоокисляющих бактерий, синтезирующих фероксигит в кислой среде, в то время как в нейтральной среде FeII окисляется химически, что способствует образованию гетита. Наши данные по составу гидроксидов железа в дерново-подзолистых и бурой лесной почвах подтверждают возможность образования биогенного фероксигита в кислых почвах.

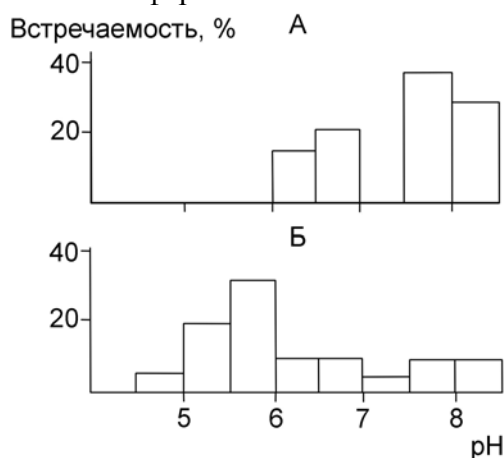


Рис. 3. Гистограммы статистического распределения образцов черноземных и дерново-подзолистых почв с различной величиной $pH_{\text{водн}}$, содержащих гетит (А) либо фероксигит (Б) (Чухров и др., 1980).

Образование фероксигита. Более высокая распространенность в лесных почвах фероксигита, чем ферригидрита, противоречит данным, полученным ранее методом дифференциальной рентген-дифрактометрии. Изучение иллювиальных горизонтов подзолов и псевдофибров оглеенных лесных почв Германии, Бельгии, Великобритании методом рентген-дифрактометрии показало, что в них содержатся ферригидрит, гетит и реже лепидокрокит, но фероксигит не обнаружен (Schwertmann, 1988б).

Причина несоответствия данных электронной просвечивающей микроскопии и рентген-дифрактометрии состоит, видимо, в том, что идентификация в почвах ферригидрита методом рентгендифрактометрии основывается на максимальном отражении (110), приходящимся на $d = 0.252\text{--}0.256$ нм. Однако на этот же интервал приходится максимальный рефлекс (100) фероксигита $\delta FeOOH$ (Гипергенные окислы..., 1975; Чухров, Горшков, Дриц, 1989). В

настоящее время рассматривать этот рефлекс как твердое доказательство присутствия в лесных почвах одного только ферригидрита нельзя.

По распространенности в конкрециях лесных почвах европейской части России гидроксиды железа располагаются в такой ряд: фероксигит (86%), гетит (82%), ферригидрит (43%), лепидокрокит (43%). Главная отличительная особенность этого ряда состоит в доминировании нестабильного фероксигита над всеми гидроксидами железа.

Не способствовало поиску фероксигита в лесных почвах и бытовавшее ранее мнение, что он образуется только абиогенно при $pH > 7$ (Гипергенные окислы..., 1975). Но позже было доказано его широкое распространение в умеренно кислых почвах, причем оказалось, что частицы фероксигита включают реликты тех же железозакисляющих бактерий, что и частицы ферригидрита. Таким образом, предположение, что образование ферригидрита связано с деятельностью бактерий, а фероксигита – с их отсутствием, оказалось неверным. В большей степени влияют другие факторы: начальная величина E_H и участие органических лигандов. Для образования ферригидрита благоприятны высокие значения редокс потенциала и обилие органических лигандов, а для фероксигита – наоборот.

Лепидокрокит

Свойства. Химическая формула гидроксида γFeOOH . По Линдсею (Lindsay, 1988), свободная энергия его образования $\Delta G^0 = -483.9$ кДж/моль. Эта величина больше, чем энергия образования гетита, поэтому термодинамически лепидокрокит менее стабилен. Стандартный редокс потенциал $E_0 = 0.86$ В. Плотность 4.09 г/см³ (Schwertmann, Taylor, 1977).

Кристаллическое строение гидроксида орторомбическое, как и гетита. Сдвоенные ленты Fe-октаэдров чередуются со сдвоенными лентами пустых семивершинников, каждый из которых представляет собой комбинацию тригональной призмы и пирамиды. Параметры элементов ячейки: $a = 0.388$, $b = 1.284$ и $c = 0.307$ нм. Ленты слабо связаны между собой, что обуславливает слоистую структуру гидроксида и пластинчатый габитус кристаллов. Лепидокрокит с высокой упорядоченностью частиц успешно выявляют в почвах методом рентген-дифрактометрии по отражению $0.626\text{--}0.630$ нм.

Образование и превращение. Образование лепидокрокита в почве связывают с переменными редокс условиями. В восстановительный период Fe(III) редуцируется до Fe(II), а в окислительный Fe(II) окисляется и гидролизуется до лепидокрокита. Лепидокрокит образуется через фазу зеленых продуктов, называемых «green rust».

Окристаллизованность частиц лепидокрокита, полученного химическим окислением FeCl_2 , увеличивается с ростом величины pH. При pH 4.5 образуются слабоупорядоченные частицы лепидокрокита, а при pH 7 – сильно окристаллизованные. В нейтральной среде OH-группы стабилизирующее влияют на структуру гидроксида (Schwertmann, 1988б). Степень окристаллизованности частиц лепидокрокита зависит также от концентрации Fe(II) в растворе: чем она выше при хемогенном синтезе, тем выше степень кристаллизации (Schwertmann, Taylor, 1979).

Образованный из соединений двухвалентного железа лепидокрокит сохраняет некоторую часть Fe^{2+} в своем составе. По данным Чухрова (Гипергенные окислы..., 1975), количество FeO в лепидокроките достигает 1.5–2.0% и выше. Наличие Fe^{2+} резко снижает химическую устойчивость лепидокрокита, в частности, к воздействию реактива Тамма на свету. Наблюдающиеся сильные различия в растворимости оксалатом частиц лепидокрокита, возможно, обусловлены различным включением Fe^{2+} .

Кремний сильно ингибирует образование лепидокрокита: его количество в лесных почвах Великобритании уменьшается с увеличением содержания Si(OH)_4 в почвенном растворе (Karim, Newman, 1986). Содержание лепидокрокита отрицательно коррелирует с атомным отношением Si : Fe в цитрат-дитионитовой вытяжке. Лепидокрокит не образуется в глеевых почвах Бангладеш, в которых содержится большое количество Si(OH)_4 в почвенном растворе: от 0.7 до 1.0 мкМ. В почвах, где содержание дитиониторастворимого кремния Si дит достигает максимума, гидроксиды железа остаются рентгеноаморфными.

Другой важный ингибитор синтеза лепидокрокита – Al. Увеличение его количества в растворе FeCl₂ в модельном опыте существенно изменяло ход кристаллизации, снижая долю лепидокрокита и увеличивая долю гетита.

Положительно влияют на образование лепидокрокита фосфаты. В опыте с окислением сульфата Fe(II) доля лепидокрокита по отношению к гетиту увеличивалась с ростом атомного отношения P : Fe (Cumplido et al., 2000). В интервале pH от 5 до 8.5 при P : Fe < 0.5% формировался не лепидокрокит, а гетит. При увеличении отношения больше 2% ситуация меняется радикально, и среди продуктов окисления обнаруживается только лепидокрокит.

Ассоциированный P прочно закрепляется частицами лепидокрокита. Установлено, что величина параметра *b* ячейки лепидокрокита отрицательно коррелирует с отношением P : Fe в составе частиц лепидокрокита (Cumplido et al., 2000). Такое снижение размеров ячейки указывает на вероятность вхождения фосфата вместо группы OH в структуру минерала. Различие строения решеток лепидокрокита и гетита приводит к тому, что фосфаты в решетку гетита не встраиваются.

Из органических лигандов детально изучено влияние цитрата на кристаллизацию (гидр)оксидов железа из раствора Fe(ClO₄)₂ (Krishnamurti, Huang, 1993). Результаты этих исследований сведены в табл. 2.

Цитрат, присутствующий в кислом растворе с pH 6 в количестве 10⁻⁵ М, ингибирует образование гетита. В нейтральном растворе с pH 7.5 цитрат в количестве 10⁻⁴ М ингибирует появление маггемита. При обоих значениях pH цитрат инициирует формирование лепидокрокита. Возможно, что способствуют синтезу лепидокрокита в оглеенных почвах с высоким содержанием органического вещества именно цитраты. Но при слишком высокой концентрации цитрата в растворе кристаллизация любых гидроксидов железа тормозится: образуются только рентгеноаморфные частицы гидроксидов железа.

Таблица 2. Состав продуктов окисления Fe(II), старевших в течение 9 мес в присутствии цитрата и без него (Krishnamurti, Huang, 1993)

pH	Цитрат : Fe	Состав продуктов
6.0	0	Гетит, лепидокрокит
	0.001	Лепидокрокит
	0.01	Рентгеноаморфные Fe-оксиды, дисперсный лепидокрокит
7.5	0	Маггемит, гетит
	0.01	Лепидокрокит
	0.1	Рентгеноаморфные Fe-оксиды, дисперсный лепидокрокит

Цитраты и фенолы представляют собой главные компоненты растительных корневых выделений. И те, и другие способны редуцировать Fe(III) в составе (гидр)оксидов до Fe(II). При дальнейшем окислении Fe(II) и гидролизе образуется лепидокрокит. Таким образом, становится понятно, почему этот минерал доминирует вблизи корней растений (Fitzpatrick et al., 1985).

Из других органических соединений почвоведы большое внимание уделяют солям щавелевой кислоты – оксалатам. Оксалат – распространенный низкомолекулярный анион лесных почв. Благодаря образованию прочных комплексов, оксалат способствует повышению концентрации Fe в растворе. Максимальная концентрация оксалата отмечается в ризосфере, в результате чего повышается доступность Fe растениям. В подзолистых почвах оксалат как доминирующий органический анион способен значимо влиять на минералогию железа.

Высокодисперсный лепидокрокит с размерами кристаллитов < 20 нм полностью растворим оксалатом аммония в темноте по Швертману (Cumplido et al., 2000). Высокая растворимость и большая удельная поверхность характерны для частиц лепидокрокита, образовавшихся в присутствии фосфатов. Это обстоятельство объясняет причину эффективности вивианита Fe₃(PO₄)₂·8H₂O, применяемого как Fe-удобрение для борьбы с хлорозом на карбонатных почвах. Связано это с тем, что в результате окисления и растворения вивианита образуются наночастицы лепидокрокита, неустойчивые к воздействию оксалат-ионов в ризосфере.

Плохо окристаллизованный лепидокрокит часто встречается в гумусовых горизонтах, где он сохраняется под защитой органических кислот. Это доказано опытом с окислением органического вещества. Обработка почвы H_2O_2 привела к трансформации такого лепидокрокита в гетит (Schwertmann, Taylor, 1979).

В почвах тяжелого гранулометрического состава лепидокрокит обычно хорошо окристаллизован. Объясняют это тем, что в глинистых почвах вероятна локальная активность Fe(II) в тонких порах. Последнее приводит к образованию хемогенных хорошо упорядоченных частиц лепидокрокита.

Распространение. Лепидокрокит образуется в холодных тундровых почвах России (Зверева, 1983). Лепидокрокит обнаружен в илистой фракции бурых лесных почв на западе среднего Уэльса, Великобритания (Adams, Kassim, 1984). Здесь гидроксиды железа анализировали методом рентген-дифрактометрии. В гумусовых горизонтах присутствуют только рентгеноаморфные частицы гидроксидов железа. Это согласуется с известной ингибирующей ролью простых органических кислот, таких как щавелевая, препятствующих кристаллизации частиц гидроксидов. В иллювиальных горизонтах, где содержание органических кислот ниже, частицы гидроксидов в илистой фракции более упорядоченные, что позволяет идентифицировать их с помощью рентгена. В автоморфных почвах лепидокрокит доминирует в переходном гор. А/В с величиной $pH_{водн}$ 5.7–6.5. Здесь содержание лепидокрокита составляет 2.9–3.5% от массы илистой фракции. В гидроморфных почвах в иллювиальных горизонтах доля лепидокрокита еще выше и достигает 3.5–7.3% от массы илистой фракции. Иллювиальные горизонты более кислые ($pH_{водн}$ 4.3–4.7). Полученные результаты говорят о синтезе лепидокрокита из Fe(II) при его окислении преимущественно в гидроморфных, а не в автоморфных почвах.

Лепидокрокит приурочен к определенным новообразованиям в оглеенных почвах. Изучая их, Швертман и Фицпатрик (Schwertmann, Fitzpatrick, 1977) все железистые новообразования из почв Южной Африки: конкреции, охристые пятна, ожелезненные корневые чехлы и т.п. – подразделили на две группы: твердые и мягкие. Твердые новообразования выделяются низким содержанием глинистых минералов, мягкие – высоким. Состав гидроксидов железа был существенно различным, о чем свидетельствуют построенные нами гистограммы (рис. 4).

В твердых малоглинистых новообразованиях преобладает гетит – максимум статистического распределения приходится на интервал 30–40% гетита от общего количества гидроксидов железа. Содержание лепидокрокита в новообразованиях низкое: в 70% образцов его менее 10 отн.%.

Картина меняется в мягких сильноглинистых новообразованиях. В них гетита мало – до 10 отн.%. Лепидокрокита гораздо больше: максимум статистического распределения приходится на группу образцов, содержащих 20–30 отн.% лепидокрокита. Таким образом, очевидна приуроченность лепидокрокита к новообразованиям с большим содержанием глинистых минералов.

Постоянно высокий и постоянно низкий окислительный потенциал одинаково препятствуют его образованию. В степных и лесных автоморфных почвах лимитирующим фактором является дефицит Fe(II). С помощью термомагнитного анализа мы не нашли лепидокрокит в воронежском черноземе и серой лесной почве Владимирского ополья.

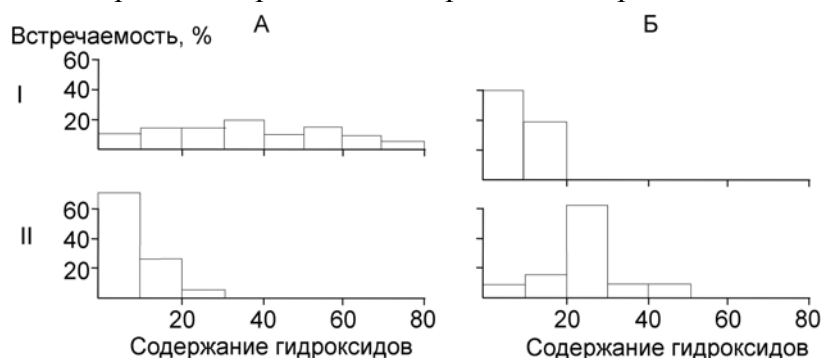


Рис. 4. Гистограммы статистического распределения образцов с различным содержанием гетита αFeOOH и лепидокрокита γFeOOH в твердых сильножелезистых (А) и мягких слабожелезистых (Б) новообразованиях. Гидроморфные субтропические почвы ЮАР (Shwertmann, Fitzpatrick, 1977).

Но и постоянно низкий окислительный потенциал в сочетании с очень высоким содержанием органических кислот тормозит синтез лепидокрокита. По нашим данным он отсутствует в торфянистых почвах Новгородской, Московской и Кировской областей.

Основные факторы, способствующие синтезу лепидокрокита: а) переменный окислительный потенциал, обеспечивающий как образование реакционноспособного Fe(II) , так и его гидролиз и последующее окисление до лепидокрокита, б) небольшое содержание Al и Si в почвенном растворе, в) тяжелый гранулометрический состав, способствующий застою влаги, г) слабокислая реакция среды, д) низкая летняя температура, препятствующая жизнедеятельности железоокисляющих бактерий.

Редкая распространенность лепидокрокита в лесных и степных почвах европейской части России (3–5%) объясняется, видимо, высокой активностью железоокисляющих бактерий, которые способствуют синтезу ферригидрита и ферроксигита, но не лепидокрокита. В то же время лепидокрокит распространен в более холодных тундровых почвах (Зверева, 1983). Связано это с тем, что при температуре $< 4-8^\circ\text{C}$ жизнедеятельность этих бактерий прекращается, что благоприятно влияет на синтез лепидокрокита. Часто лепидокрокит формируется в осадках в холодное время года при температуре $0-5^\circ\text{C}$ (Гипергенные окислы..., 1975).

Гетит

Свойства. Химическая формула гидроксида αFeOOH . Свободная энергия образования гетита $\Delta G^0 = -492.1$ кДж/моль (Diakonov et al., 1994). Стандартный редокс потенциал $E_0 = 0.71$ В. Плотность 4.37 г/см³ (Schwertmann, Taylor, 1977). Гетит имеет орторомбическое строение. Ионы Fe^{3+} заполняют половину октаэдрических пустот, образованных ионами кислорода в гексагональной упаковке. Каждый ион O^{2-} имеет $1/2$ ненасыщенной валентности, компенсирующейся вхождением H^+ с образованием прочной связи $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Параметры элементарной ячейки: $a = 0.460$, $b = 1.000$ и $c = 0.302$ нм. Высокое значение параметра b определяет волосовидную игольчатую форму кристаллов.

Природное разнообразие гетитов выражается в различной степени гидратированности и замещенности. Когда гетиты имеют избыточную сверх моногидрата воду, их называют гидрогетитами ($\alpha\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Избыток воды может колебаться от 1–2 до 25–30 моль%. По влиянию, которое избыточная вода оказывает на свойства гидрогетитов, их можно разделить на две группы: до 9 моль% H_2O и больше (Багин и др., 1988).

Замещение Fe в решетке гетита изучают методами рентген-дифрактометрии, мессбауэровской спектроскопии и электронной просвечивающей микроскопии. Сдвиг параметров элементарной ячейки, наблюдаемый на рентген-дифрактограммах, и изменение характеристик мессбауэровских спектров обычно связывают с замещением Fe на Al . Следует, правда, отметить, что снижение величины параметра c ячейки гетита может происходить не только за счет вхождения в решетку Al , но и Mn или других металлов. Такой же неоднозначностью страдают и данные мессбауэровской спектроскопии. Исключение составляет электронная микроскопия, включающая энергодисперсионный анализ, которая обеспечивает более ясную информацию о типе замещения железа в решетке гетита. Тем не менее, изменения параметров ячейки гетитов и мессбауэровских характеристик в ряде почв, например в латерита (оксисолях), действительно связаны с внедрением Al в решетку гетита.

Замещению Fe на Al способствует близость их ионных радиусов: для Fe^{3+} он равен 0.067 нм, для Al^{3+} – 0.057 нм. В то же время эти химические элементы имеют существенно различное строение электронных оболочек атома: железа $3d^6 4s^2$, алюминия $3s^2 3p^1$. В последние годы, благодаря применению локальных методов анализа, включая электронную микроскопию, получены однозначные доказательства присутствия в почвах Al -гетитов.

Изоморфное замещение Fe на Al достигает в гетитах 35 моль %. По степени замещения алюминия Al -гетиты будем разделять на три группы: низкозамещенные (< 11 моль % Al),

среднезамещенные (11–22 моль % Al) и сильнозамещенные (> 22 моль % Al). Замещение Fe на Al сильно сказывается на свойствах частиц гетитов. Прежде всего, это приводит к уменьшению размеров частиц гетита и изменению их габитуса. Вместо иголок, характерных для гетита, Al-гетит в почвах бывает представлен агрегатами мелких слипшихся частиц неправильной формы.

Алюминий повышает химическую устойчивость Al-гетита. В результате Al-гетит гораздо хуже растворим дитионитосодержащими реактивами, чем гетит (Norrish, Taylor, 1961). Так, для растворения гетитов в латеритных почвах Западной Австралии и Тасмании было достаточно двухкратной обработки дитионит-цитрат-бикарбонатом, но для растворения сильнозамещенных Al-гетитов потребовалось уже 3 или 4 обработки.

Поскольку замещение Fe на Al уменьшает размеры частиц Al-гетитов, то гранулометрическое фракционирование латеритных почв приводит к дифференциации гетитов по степени замещения в них железа. В пылевой фракции латеритной почвы 5–20 мкм содержится чистый гетит, а в глинистой фракции с размерами частиц < 0.5 мкм находится Al-гетит со средним и высоким содержанием Al: 15–25 моль%. Такой Al-гетит в глинистой фракции хуже всего растворим дитионит-цитрат-бикарбонатом (Norrish, Taylor, 1961).

Образование и превращение. Образование гетитов и Al-гетитов происходит в разной геохимической обстановке. Получены важные результаты, связывающие степень замещения Fe на Al с условиями образования гетитов в почвах. Состав гетитов в железистых новообразованиях в почвах восточного побережья Южной Африки был разный. Степень замещения Fe на Al в гетите была низкая (от 0 до 15 моль % Al) в новообразованиях в гидроморфных умеренно кислых и карбонатных почвах, но достигала высокого уровня (15–32 моль % Al) в гетитах, образующихся в автоморфных сильновыветрелых и сильнокислых почвах (рис. 5). Такое различие объясняется, в первую очередь, высокой активностью Al в кислой среде, когда повышается его способность осаждаться совместно с Fe, формируя Al-гетит в кислых автоморфных почвах. Напротив, в гидроморфных почвах с нейтральной реакцией среды Al менее подвижен, и формирование гетита происходит из менее «загрязненного» алюминием Fe-содержащего раствора (Fitzpatrick, Schwertmann, 1982).

Высокая и средняя степени изоморфного замещения Fe в гетитах оксисолей свидетельствуют о том, что Al-гетит образовался при совместном осаждении Fe и Al из раствора. Алюмогетит рассматривается как типичный первичный хемогенный минерал латеритных почв (Пастухова, 1981).

Важным представляется вопрос о влиянии оглеения почв на степень замещения железа в Al-гетитах. Очевидно, что доля алюминия в составе новообразованного гетита зависит во многом от активности ионов Al^{3+} в почвенном растворе. По мере развития оглеения возможно как снижение активности Al^{3+} , так и повышение, и соответственно либо уменьшение доли алюминия в гетитах, либо ее увеличение.

Уменьшение доли алюминия в гетитах в оглеенных почвах – явление распространенное весьма широко. Для ряда оглеенных почв в Западной Австралии и Центральной Европы характерно низкое содержание алюминия в гетитах < 5–10 моль% Al (Schwertmann, 1988б). Возможная причина этого кроется в нейтрализации кислотности оглеенных лесных почв. В результате растворимость Al-содержащих минералов в нейтральной среде снижается, что уменьшает активность ионов Al^{3+} в почвенном растворе и препятствует образованию Al-гетитов.

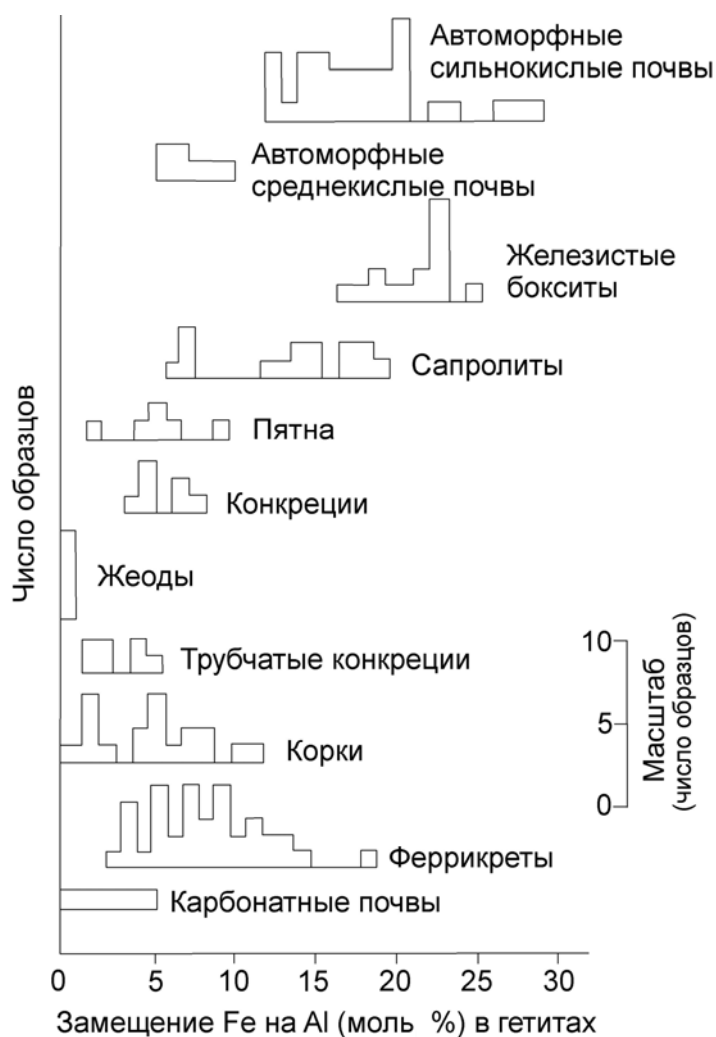


Рис. 5. Распределение Al-гетитов в различных почвенных средах (Fitzpatrick, Shwertmann, 1982).

Возможна и иная ситуация. В ходе оглеения частицы глинистых минералов лишаются защитной пленки гидроксидов железа (Зайдельман, 1992) и становятся легко растворимыми. В результате в кислом растворе повышается активность ионов Al^{3+} и соответственно вероятность синтеза Al-гетитов.

Замещение Fe на Al в решетке гетита может объяснить некоторые особенности редукционного растворения минералов железа в почвах. Так, в бразильских оксисолях микробная редукция сказывается в растворении гематита, а не гетита (Macedo, Bryant, 1989). Это соответствует термодинамическим данным о большей устойчивости к протолизу гетита, чем гематита (Lindsay, 1988). Но различия в величинах константы равновесия незначительны: $lgK_{уст}^0 = 0.09$ для гематита и $lgK_{уст}^0 = -0.02$ для гетита. В природных минералах эта разница может нивелироваться различными неучитываемыми факторами. В бразильских оксисолях четкое разделение гематита и гетита по растворимости основано на том, что гетит отличается высоким содержанием Al – 34 моль%. Поскольку Al-гетит гораздо устойчивее к редукции, чем чистый гетит, то понятно, почему в процессе восстановления акцепторами электронов становятся исключительно частицы гематита, а не Al-гетита.

Менее распространено в почвах замещение в структуре гетита Fe на Mn. Замещение марганцем получено при лабораторном синтезе (Ebinger, Schulze, 1990). Уменьшение параметров ячейки синтетического гетита указывает на значительное замещение Fe на Mn. Максимальное атомное отношение Mn : Fe = 0.37 (табл. 3).

Важно отметить, что на образование и состав Mn-гетита существенно влияет величина pH. При pH 4 доля Mn в гетите не достигает 7%. Она резко увеличивается до 37% при росте pH до 6. При дальнейшем росте pH до 8–10 и при высокой концентрации Mn в растворе ситуация меняется еще значительно. Марганец уже не входит в структуру гетита, а образует собственные

оксиды (гаусманит), включающие Fe. Иными словами, Mn хуже, чем Fe, осаждается в кислой среде, но лучше – в щелочной. Это согласуется с известным почвоведом фактом высокой подвижности марганца в кислой среде.

Таблица 3. Химический состав и содержание синтезированных оксидов железа и марганца (Ebinger, Schulze, 1990)

Доля Mn в		Mn в гетите	Fe окс Fe вал	Гетит	Гемати т	Якобси т	Гаусма нит	Манган ит
раствор е	продук те							
моль			%					
Начальный pH 4								
0	0	0	0.28	25	15	—	—	—
0.2	0.03	0	0.29	18	16	—	—	—
0.6	0.05	0.05	0.54	10	13	—	—	—
Начальный pH 6								
0	0	0	0.28	31	14	—	—	—
0.2	0.18	0.18	0.36	20	0	—	—	—
0.6	0.23	0.37	0.74	10	0	—	—	—
Начальный pH 8								
0	0	0	0.01	38	37	—	—	—
0.2	0.14	0.09	0.20	31	14	—	—	—
0.6	0.40	Не опр.	0.82	0	0	Следы	+	—
Начальный pH 10								
0	0	0	0.01	55	14	—	—	—
0.2	0.17	0.08	0.08	15	0	—	—	—
0.6	0.55	Не опр.	0.96	0	0	Следы	+	—

Примечание. Знак «+» означает наличие оксида Mn, знак «—» отсутствие.

Процессы бактериальной редукции и химического растворения гетита дитионитом развиваются медленнее при небольшом (5%) изоморфном замещении Fe на Al или Mn. Химически стабилизирующая роль Al выше, чем Mn (Bousserrhine et al, 1996).

Распространение. Гетит наиболее распространенный гидроксид железа, особенно в почвах гумидных и полугумидных областей. Синтезу гетита способствует органическое вещество почв.

Методом мессбауэровской спектроскопии во многих ортштейнах почвоведы обнаруживают гетит. Однако рассматривать его как единственного представителя гидроксидов железа в ортштейнах, как считалось раньше, в настоящее время уже нельзя. В последние годы с применением микродифракции электронов и других методов доказано присутствие в составе ортштейнов и других гидроксидов железа.

Преобладание гетита характерно для конкреций в некоторых оглеенных почвах, образовавшихся в условиях высокого содержания Fe и гумусовых кислот. В этих почвах вероятность реализации хемогенного синтеза гетита возрастает, а вероятность биогенного – снижается. Поскольку гетит (в отличие от фероксигита и ферригидрита) легко образуется в результате химического осаждения коллоидов, высокое содержание в растворе Fe и C орг способствует накоплению гетита в конкрециях оглеенных почв. Такую ситуацию мы наблюдали в конкрециях, образовавшихся в почвах на ленточных глинах. В то время как в конкрециях в неоглеенной почве доминируют фероксигит и вернадит MnO₂, в конкрециях глееватой почвы, где велико содержание Fe и C орг, преобладают гетит и Al-гетит.

Так как при высокой концентрации Fe(III) в почвенной воде возможен синтез гетита, то естественно, что он преобладает в сильноожеелезненных почвах. Во многих тропических почвах гетит и Al-гетит являются унаследованными литогенными минералами. Такие сильноожеелезненные новообразования, как рудяки, в песчаных полугидроморфных лесных почвах сложены почти нацело гетитом (Водяницкий, 2003).

На синтез гетита влияют и кислотно-основные условия среды. Так, в почвах Южной Бразилии (Schwertmann, 19886) при увеличении значений pH от 4.6 до 5.8 доля гетита среди оксидов железа уменьшается с 90 до 39% при соответствующем увеличении доли гематита.

Алюмогетит – типичный минерал латеритных почв (оксисолей), образовавшихся при тропическом выветривании. Здесь Al-гетит отличается высокой степенью замещения, достигающей 13–25 моль%. Характерно, что Al-гетит присутствует в парагенезе с гиббситом и Al-гематитом. Вместе с ними он обеспечивает цементацию латеритных горизонтов.

По распространенности в лесных почвах европейской части России гидроксиды железа располагаются в ряд: гетит (76%), фероксигит (23%), ферригидрит (16%), лепидокрокит (5%). Главная отличительная особенность этого ряда состоит в ярко выраженном доминировании гетита над всеми термодинамически нестабильными гидроксидами железа. В степных почвах такого резкого преобладания гетита не наблюдается: он встретился только в 38% от всех почвенных образцов.

Хотя лабораторные опыты, выполненные при высокой концентрации Mn в растворе, показывают возможность синтеза Mn-гетита, в почвах такой гидроксид образуется весьма редко. И дело здесь не в только в дефиците Mn в почвенном растворе, но и в том, что в почвах условия, благоприятствующие биогенному выпадению Mn в осадок, и условия, способствующие хемогенному синтезу из Fe гетита, обычно не совпадают.

Гематит

Свойства. Химическая формула $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. По Линдсею (Lindsay, 1988) свободная энергия образования гематита $\Delta G^0 = -745.6$ кДж/моль. Стандартный редокс потенциал $E_0 = 0.73$ В. Плотность 5.26 г/см³ (Schwertmann, Taylor, 1977).

Строение частиц гематита – ромбоэдральное. Ионы кислорода образуют тесно сжатую гексагональную структуру. Ионы Fe^{3+} заполняют $2/3$ октаэдрических пустот. Параметры элементарной ячейки $a = 0.504$, $c = 1.377$ нм. Обычная форма гематита – гексагональные пластинки, но в почвах часто встречаются и коллоидные частицы.

В силу особенностей структуры, изоморфное замещение Fe в гематите возможно в значительно меньшей степени, чем в решетке гидроксидов железа и, в частности, в решетке гетита. Тем не менее, такое замещение в гематите все же наблюдается.

В литогенных гематитах распространено изоморфное замещение Fe на Ti. Минералы образуют изоморфный ряд гематит–ильменит. Крайние оксиды: гематит Fe_2O_3 и ильменит FeTiO_3 – относятся к одному структурному ряду. При комнатной температуре твердые растворы оксидов этой серии существуют в ограниченном масштабе: в гематите растворяется не более 10 моль% ильменита.

В решетке гематита возможно также замещение Fe на Al. Предел изоморфной примеси Al_2O_3 в гематите ниже, чем в гетите, и составляет 15 моль%. Замещение железа алюминием повышает химическую устойчивость гематита (Пастухова, 1981; Schwertmann, 1988a). Растворение дитионитом частиц алюмогематита требует больше обработок, чем чистого гематита. Например, при низком содержании гематит растворяется после 2–3-х обработок дитионитом. Но растворение Al-гетита требует уже 5–6-и обработок. При этом нарушается обычный выположенный характер кинетических кривых растворения гематита. Прирост выхода Fe в вытяжку Мера–Джексона не снижается, а, наоборот, увеличивается (Добровольский, 1980). Возрастание крутизны кинетической кривой – отличительная черта растворения Al-гематита.

Алюмогематит образуется при более высокой концентрации Al в растворе, чем это необходимо для синтеза Al-гетита. Высокие концентрации Al редко наблюдаются в современных почвенных растворах. Алюмогематит рассматривается как хемогенный и обычно литогенный минерал железа.

Образование. В почвах образование гематита связывают с кристаллизацией гидроксидов железа. В лаборатории этот процесс изучают в опытах с солями Fe(III). Из продуктов гидролиза солей вначале образуются слабоупорядоченные, термодинамически нестабильные гидроксиды железа. Например, из раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, гематит образуется через фазу ферригидрита – путь типичный для почв гумидных регионов.

Но ферригидрит не всегда трансформируется именно в гематит, образуется и гетит. Тип конечного минерала зависит от таких физических и химических факторов, как температура,

величина pH, концентрация Fe(III) в растворе, природа и количество сопутствующих анионов. Чаще всего при старении ферригидрита конечный продукт состоит как из гематита, так и из гетита. Доля гематита достигает максимума в слабощелочной среде, а минимума – в умеренно кислой. Рост температуры и снижение влажности приводят к более быстрой трансформации ферригидрита и увеличению отношения гематит : гетит.

Большое значение имеют анионы раствора. Их влияние хорошо изучено на примере фосфата. Это не удивительно, учитывая интерес почвоведов к закреплению фосфатов оксидами железа. Оксиды железа обычно содержат фосфаты в окклюзированной форме. Очень прочно фосфаты закрепляются при совместном осаждении с Fe.

Фосфаты активно взаимодействуют с гидроксидами железа преимущественно через специфическую адсорбцию (лигандный обмен) с поверхностными OH-группами частиц гидроксидов. Вследствие этого фосфаты заметно влияют на тип новообразованных стабильных (гидр)оксидов железа.

Небольшое количество фосфатов в системе влияет на ферригидрит следующим образом. Во-первых, они тормозят кристаллизацию ферригидрита. Во-вторых, когда трансформация ферригидрита все же происходит, фосфаты благоприятствуют образованию частиц гематита. Подробные исследования провели Гальвес с соавт. (Galvez et al., 1999). Когда фосфаты отсутствуют, то при температуре 25–50°C в кислой среде доминирует гетит, а в щелочной – гематит. При температуре 100°C доля гематита возрастает во всем интервале pH от 3 до 9. Степень влияния фосфата зависит от pH, достигая максимума в умеренно кислой среде.

Точка нулевого заряда чистого ферригидрита высокая и лежит в интервале pH 7–9; в щелочных условиях электростатические силы стимулируют кристаллизацию ферригидрита и превращение в гематит. Напротив, рост частиц гетита тормозится низкой концентрацией предшествующих ему мономерных частиц, в результате чего при pH 7–9 гематит доминирует над гетитом в продуктах кристаллизации ферригидрита.

Парагенез с оксидами железа. Литогенный гематит очень часто ассоциирован в почвах с оксидами железа: магнетитом и маггемитом. Этот парагенез примечателен своей избирательностью особенно на фоне того факта, что ассоциации литогенных частиц гематита с гетитом встречаются гораздо реже.

Покажем это на примере красных и желтых ферраллитных почв Конго (Водяницкий, 2003). Изучены две геохимические катены протяженностью 1–1,5 км. В катене 1, пересекающей террасы р. Ниари на юге Конго, доминируют желтые гетитсодержащие почвы. В катене 2 вблизи г. Весо, охватывающей водораздел и склон холма, преобладают красные гематитсодержащие почвы. Содержание сильномагнитных оксидов железа оценивали по величине удельной магнитной восприимчивости почв χ . Усредненные характеристики нерасчлененных почв и илистых фракций приведены в табл. 4.

Таблица 4. Среднее содержание валового и дитиониторастворимого железа и магнитная восприимчивость χ ферраллитных почв Конго

Элемент рельефа	Разрез	Fe вал	Fe дит	$\chi_{\text{почва}}$	$\chi_{\text{ил}}$
		%		$\times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$	
Катена 1. Желтая ферраллитная почва					
Плато	2	7.8	3.9	11	20
Плато	7	5.6	2.3	12	22
Равнина	3	2.3	1.3	18	60
Терраса	6	н.о.	н.о.	39	117
Катена 2. Красная ферраллитная почва					
Плато	11	3.1	2.0	113	321
Склон	10	3.2	1.5	98	256
Склон	12	2.5	1.3	58	163

В желтых ферраллитных почвах, вскрытых в катене 1, содержание валового железа достигало в среднем Fe вал 2.3–7.8%, а свободного (дитиониторастворимого) Fe дит – 1.3–3.9%. Это выше, чем в красных почвах в катене 2, где Fe вал = 2.5–3.3%, а Fe дит = 1.3–2.0%. Более значительное количество Fe вал в желтых почвах

связано с большей ожелезненностью почвообразующих пород, а большее содержание свободного Fe – с продвинутым развитием оксидогенеза.

Отличительной чертой красных ферраллитных почв является высокая магнитная восприимчивость. Это относится как к самым почвам $\chi = (58-113) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, так и к илистым фракциям $\chi = (163-321) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

Следовательно, в красных почвах гематиту сопутствуют сильномагнитные оксиды железа. В желтых почвах гетиту в меньшей степени сопутствуют сильномагнитные оксиды железа, о чем говорят низкие значения магнитной восприимчивости как почвы в целом $\chi = (11-39) \cdot 10^{-6}$, так и илистой фракции $\chi = (20-117) \cdot 10^{-6}$.

Аналогичный вывод можно сделать, анализируя данные Н.М. Костенкова (1987), полученные при изучении железистых конкреций, выделенных из почв буроземного ряда Дальнего Востока. Конкреции подвергались магнитной сепарации при постепенно возрастающей величине магнитного поля. В результате в слабом магнитном поле отделились конкреции с высоким содержанием магнетита, а в сильном магнитном поле – конкреции почти без магнетита. При этом магнетитсодержащие образования включают большое количество гематита. В то же время в конкрециях без магнетита высоко содержание гидроксидов Fe и оксидов Mn. Таким образом, в конкрециях различаются два вида ассоциации минералов: одна включает оксиды железа – гематит и магнетит, а другая – гидроксиды железа и оксиды марганца.

Распространение. На распространенность гематита влияют четыре основных фактора среды: температура, влажность почвы, величина pH и содержание органического вещества. Сравнивая действие двух физических факторов – температуры и влажности, Швертман (Schwertmann, 1988б) установил, что повышение температуры с 28 до 45°C гораздо сильнее влияет на синтез гематита из ферригидрита, чем снижение влажности ферригидритсодержащей суспензии со 100 до 75%.

Влиянием температуры и влажности объясняют вариацию соотношения между гематитом и гетитом в почвах разных геохимических катен даже короткой протяженности. В северной Тасмании на побережье красноцветные почвы на базальте с цветовым тоном 3.75 YR образуются при средней годовой температуре 12°C и количестве годовых осадков в 1000 мм. В красноцветных почвах отношение гематит : (гематит + гетит) равно 0.42. На расстоянии 30–40 км на высоте 600 м, где годовая температура опускается до 9°C, а количество осадков возрастает до 1500 мм, образуются уже желтоцветные почвы с цветовым тоном 7.5YR. В них отношение гематит : (гематит + гетит) снижается до 0.26 (Schwertmann, 1988б).

Образование красных или желтых почв во многом связано с гидрологическими различиями ландшафта. Красноцветные почвы с высоким содержанием гематита обычно формируются в условиях хорошего дренажа на верхних позициях рельефа, а желтые гетитсодержащие – в более увлажненных депрессиях. Такое различие в минералогии обнаружено в короткой катене длиной 176 м в почвах на базальте (Центральная Бразилия). Отношение гематит : (гематит + гетит) равно 0.81 в красном иллювиальном горизонте, но оно снижается до 0 в желтом иллювиальном горизонте почвы депрессии (Schwertmann, 1988б).

Влияние органического вещества на образование гематита установить трудно, так как в природных условиях его содержание само зависит от почвенно-экологических условий. Легче выявить действие органического вещества на микроуровне, где влажность и температура варьируют не так заметно, как в пределах катены. Такого рода информацию дает изучение почв вокруг корневых каналов, где сказывается влияние выделяемых растениями органических кислот. Материал вокруг корневых каналов в красноцветных карбонатных почвах часто характеризуется определенной зональностью распределения минералов. За светлой обезжелезненной областью сразу вокруг корня образуется желтая гетитовая зона, а за ней уже сохраняется исходная красноватая гематитовая почва (Fitzpatrick et al., 1985). Это указывает на неустойчивость гематита к воздействию агрессивных органических кислот. Важно подчеркнуть, что разрушение Fe-органических комплексов под влиянием микроорганизмов приводит к синтезу устойчивого гетита в промежуточной зоне корневых каналов в карбонатных почвах. Связано это со способностью карбонатов стимулировать

синтез гетита (Carlson, Schwertmann, 1990). С точки зрения термодинамики анализ материала вокруг корневых каналов интересен тем, что подтверждает меньшую устойчивость к растворению гематита по сравнению с гетитом.

Но в других почвенных условиях частицы гематита оказываются весьма устойчивыми к растворению. Рассмотрим их устойчивость в почвах на красноцветных гематитсодержащих породах Русской равнины. В почвах на этих породах гематит является унаследованным, литогенным. Он часто (хотя и не всегда) сохраняется в гумусовых горизонтах почв. Это относится как к лесным, так и к степным почвам. Так, в дерново-подзолистых почвах на красноцветных карбонатных пермских отложениях этот минерал присутствует в гумусовом горизонте в виде мелких (размером в доли микрометра) монокристалльных пластинок, а также в виде плотных агрегатов размером до 1 мкм.

В буроземе грубогумусном в составе гематита находится титан, что указывает на литогенность оксида.

Аналогичную картину мы обнаружили в дерново-слабоподзолистой почве на локальной красноцветной морене в Ленинградской обл. Здесь в гумусовом горизонте гематит представлен крупными индивидами – пластинками размерами до 1.5 мкм. В дерново-карбонатной почве на морене (Вологодская обл.) гематит сохраняется в виде крупных хорошо окристаллизованных частиц в пахотном горизонте.

Возможно сохранение гематита и в степных почвах. В черноземной почве на красnobурой бескарбонатной глине (Белгородская обл.) в гумусовом горизонте сохраняется очень хорошо окристаллизованный гематит. В бурой лесной почве на карбонатной морене (Литва) гематит оказался менее устойчивым. В пахотном горизонте гематит эпитаксически нарастен на пластинках каолинита. Точечные и дискретно-кольцевые микродифракционные картины минералов совмещаются. На некоторых пластинках гематита начинается рост микрокристалликов гетита.

Таким образом, литогенный гематит оказывается весьма устойчивым в новой биогеохимической обстановке в зоне лесных и степных почв. Это относится к автоморфным почвам. В гидроморфных почвах, в условиях биогенной редукции гематит становится неустойчивым и частично или полностью растворяется через фазу редукции.

Глава 2. МИНЕРАЛЫ ЖЕЛЕЗА (II)

Минералы, содержащие Fe(II), характерны для гидроморфных, в частности, оглеенных почв. Глееобразование не относится к простым элементарным почвенным процессам. Морфологически близкие холодные тона почвенного горизонта могут иметь разную минералогическую природу. Во-первых, сизый цвет глея может быть определен тоном глинистых минералов, лишенных красно-бурых пленок (гидр)оксидов железа (Зайдельман, 1998; 2004). Во-вторых, красно-бурые (гидр)оксиды железа и другие частицы могут быть покрыты сизой пленкой Fe(II)-соединений, например, грин растом (Kostka et al., 1996; Urrutia et al., 1998; Zachara et al., 1998). Тогда эти оглеенные почвы характеризуют Fe(II)-минералы. Особенности редуктогенеза в оглеенных почвах, проявляются при образовании разных Fe(II)-минералов. Среди этих минералов мы рассматриваем наиболее важные: грин раст, магнетит, сидерит, вивианит и пирит.

О природе сизых соединений железа существуют различные мнения. Авторы книги (Элементарные почвообразовательные..., 1992) выделяют среди них следующие Fe(II)-соединения: $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeSO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Но часть из них не имеет зеленой окраски: например, желто-коричневый сидерит FeCO_3 , а часть не существует как твердофазное соединение: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. При такой интерпретации природа «зеленых» соединений Fe(II) остается мало понятной.

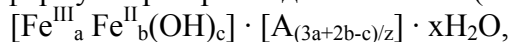
В монографии (Гипергенные окислы..., 1975) зеленые Fe(II)-соединения называют «протолепидокрокитом» в силу близкого кристаллического строения с лепидокрокитом γFeOOH . В современной химической литературе, а также в Международной базе почвенных данных (World reference..., 1998) привилось другое название «green rust» – зеленая ржавчина. Мы будем придерживаться общепринятого термина «грин раст».

Грин раст

Состав и свойства. Грин раст представлен Fe(II)Fe(III)-гидроксидами с различным типом межслоевого аниона (Hansen et al., 1994; Taylor, 1980) и принадлежит к классу пироауритов. Грин раст синтезируют из солей Fe(II) самыми разными методами (Hansen et al., 1994).

В последние годы его изучают очень интенсивно, как при решении генетических задач почвоведения, так и вопросов экологии. Последнее объясняется тем, что грин раст обладает высокой химической активностью. Он энергично восстанавливает поллютанты в высокой степени окисления: Se(VI) до Se(IV) или до Se(0); Cr(VI) до Cr(III). Тем самым снижается подвижность тяжелых металлов. Кроме того, грин раст способен активно разрушать многие опасные органические поллютанты в почве и воде (Lee, Batchelor, 2002; Ona-Nguema et al., 2002; Saaranajarvi et al., 2003).

Обобщенная химическая формула грин раста дана Люисом (Lewis et al., 1997):



где А – межслоевой анион с валентностью z. Из этой формулы следует, что какой-либо фактор, изменяющий доступность и реакционную способность любого компонента, необходимого для формирования грин раста, влияет на устойчивость минерала.

Грин раст изучают достаточно давно, что позволило выявить условия его образования. Выделяют три наиболее важных параметра (Lewis et al., 1997): 1) скорость окисления Fe(II) до Fe(III), последний немедленно гидролизует до плохоупорядоченного гидроксида Fe(III), который быстро реагирует с Fe(II) в растворе вместе с избытком OH^- и анионами, формируя грин раст; 2) доступность OH^- -групп, т.е. pH, при котором идут окислительные и другие реакции; 3) тип и концентрация аниона в системе.

При концентрации Fe(II) в растворе выше критического уровня, грин раст сохраняется, когда она опускается ниже, зеленый осадок начинает растворяться, высвобождая часть твердофазного Fe(II) обратно в раствор, что поддерживает уровень активности Fe(II), обеспечивающий стабильность грин раста.

Растворимость грин раста зависит от всех компонентов, вовлеченных в его образование, т.е. Fe(II), Fe(III), OH^- и Az^- . Зеленая ржавчина растворяется, когда активность исходных

продуктов в растворе опускается ниже К раств. Такое поведение отвечает обычной растворимости простых солей.

Стабильность грин раста сильно зависит от типа аниона в межслоевом пространстве. Наименее стабильны зеленые осадки с такими анионами, как нитрат и перхлорат. Включение галогенов (Cl, Br, I) несколько повышает стабильность грин раста. Хотя бикарбонат-ионы могут доминировать в почвенном растворе при pH ~ 8, карбонатсодержащий грин раст не относится к самым стабильным разновидностям. Самый устойчивый сульфатсодержащий грин раст, для него благоприятен pH ~ 7 или немного выше (Lewis et al., 1997).

Грин раст чувствителен к pH, оптимальный для его сохранения pH равен 6.5–7.5. Для образования грин раста необходимо высокое отношение Fe(II):Fe(III). Он образуется за счет сорбции Fe^{2+} на поверхности аморфной гидроокиси Fe(III) при нейтральном pH и последующей твердофазной перестройкой решетки (Hansen et al., 1994; Mann et al., 1989). Анионы (CO_3^{2-} и SO_4^{2-}), необходимые для стабилизации гидроталькитовой структуры грин раста, проникают в межслоевое пространство и компенсируют заряд. Образование грин раста имеет преимущество над магнетитом, когда отношение Fe(II):Fe(III) > 2. Грин раст известен как восстановленный предшественник магнетита, а также лепидокрокита (Lovley et al., 1991; Postma, 1981).

Это соединение очень быстро окисляется на воздухе, что вызывает трудности при его изучении. Основные методы анализа модельных грин растов – это рентген-дифрактометрия, мессбауэровская спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. Но съемка препаратов, принятая при рутинном анализе, для эфемерного грин раста не пригодна. Так, стандартное приготовление препарата на стеклянной пластинке для рентген-дифрактометрии приводит к быстрой потере зеленого цвета грин растом, что говорит о его окислении. Поэтому приборы снабжают особыми приспособлениями для съемки влажных, суспензированных образцов. При рентген-дифрактометрии суспензию грин раста помещают в вакуумную ячейку внутри камеры гониометра. При увеличении внешнего давления до 15–20 торр вода в ячейке испаряется, и образец сохраняется стабильным, что позволяет получить воспроизводимую рентгеновскую дифрактограмму (Ona-Nguema et al., 2002).

Такие же меры предосторожности принимаются при мессбауэровской спектроскопии (Ona-Nguema et al., 2002). С ее помощью устанавливают состав и химическую формулу грин раста. Мессбауэровский спектр грин раста включает два основных дублета (D_1 и D_3) и один дополнительный (D_2). Характеристики основных дублетов: квадрупольное расщепление Δ и изомерный сдвиг δ следующие: у дублета, ответственного за Fe(II), $\Delta_1 = 2.83$ мм и $\delta_1 = 1.27$ –1.28 мм; у дублета, ответственного за Fe(III), $\Delta_3 = 0.43$ –0.56 мм и $\delta_3 = 0.45$ –0.59 мм. По соотношению площадей дублетов D_1 и D_3 подсчитывают отношение Fe(II):Fe(III) в грин расте.

Установлено, что доля Fe(III) в твердой фазе грин раста зависит от состава межслоевых анионов. В хлоридном грин расте содержится ~25% Fe(III), в сульфатном ~33% Fe(III), в перхлоратном ~40% Fe(III) (Lovley et al., 1991). Из этих данных рассчитывают химический состав грин растов. Состав хлоридного грин раста: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{OH})_8] [\text{Cl}^-]$; сульфатного – $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{OH})_6] [\text{SO}_4^{2-}]$; перхлоратного – $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_{1.5}(\text{OH})_5] [\text{ClO}_4^-]$.

В абиотических условиях грин раст менее чем за сутки при температуре 25°C образует кристаллы гексагональной формы. Просвечивающая электронная микроскопия четко различает кристаллы грин раста по характерной гексагональной форме, а также по индивидуальному характеру картины микродифракции электронов (рис. 6).

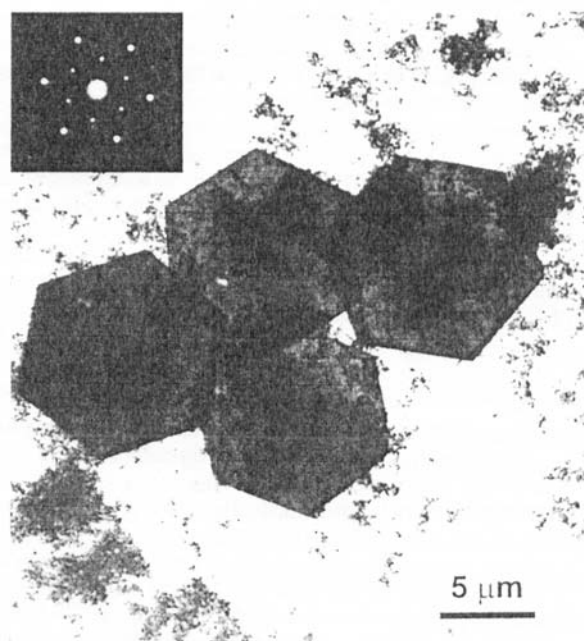


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение гексагональных кристаллов грин раста и его микродифракционная картина. Грин раст получен микробиологической редукцией лепидокрокита за 6 сут (Oue-Nguenine et al., 2002).

Отметим также возможность образования «органического» грин раста. Корнелл с соавт. (Cornell et al., 1989) выявили такой тип грин раста при образовании гетита за счет редукционного растворения ферригидрита с использованием одной из аминокислот – цистина. При pH 8.5 цистин как двухвалентный анион проникает в межслоевое пространство грин раста и предотвращает окисление структурного Fe(II). Добавление Na_2SO_4 к этому зеленому соединению не повлияло на его структурные характеристики. Это говорит об известной стабильности органического грин раста по сравнению с его неорганическими формами.

Грин раст термодинамически более стабилен, чем магнетит при особых условиях среды, и в первую очередь, при наличии соответствующих анионов. В ходе микробиологических опытов получают смешанный сульфатно-карбонатный грин раст, с межслоевым карбонатом, образующимся в результате дыхания бактерий (Fredrickson et al., 1998).

Распространение. Это соединение обнаружено в природных условиях в гидроморфных почвах. Часто его находят в почвах рисовников. Соединения, близкие грин расту, идентифицированы в оглеенных почвах (Trolard et al., 1997, 1998). Такого рода соединения обнаружены в Фужере, Франция. Там выявлен следующий профиль (Trolard et al., 1998): под органическим горизонтом (0–15 см) располагается глеевый голубовато-серый грин раст (5BG 6/1), а под ним лежит ярко-бурый (7.5 YR 5/8) окисленный горизонт на выветрелом граните. Граница между оглеенным горизонтом, содержащим грин раст, и окисленным горизонтом изменяется сезонно и колеблется на глубине от 40 до 100 см. Лепидокрокит сосуществует с грин растом, и оба минерала превращаются друг в друга согласно колебаниям уровня грунтовых вод.

Но грин раст образуется не во всех гидроморфных почвах. Образование грин раста возможно в болотных почвах умеренной зоны. Здесь источником грин раста может быть сидерит FeCO_3 . В торфяниках, в частности в Белоруссии, сидерит в исходном состоянии представлен белыми с желтоватым оттенком пластичными массами с небольшим количеством кристаллов (Ковалев, 1985). Первые стадии окисления на воздухе сидерита (уже через 20–30 мин) приводят к изменению цвета до серо-зеленого и образованию грин раста. Такой процесс идет и в толще торфяника в условиях ограниченного окисления, например, при минерализации торфа после сброса избыточных вод. Грин раст торфяников отличается незначительным участием анионов, кроме, пожалуй, бикарбоната. Кроме того, грин раст образуется в сизом песке, лежащем под рудяковыми плитами.

Оба вида грин раста (в торфяной толще на месте окисления сидерита или в песке под рудяковой плитой) формируются только в отсутствие глинистых минералов, поскольку многие из них, особенно смектиты, способны поглощать Fe. Другими словами, для грин раста благоприятна минералогически пассивная среда: либо толща торфяника, либо песок. Поэтому образование грин раста не возможно в оглеенных почвах тяжелого гранулометрического состава. Этого уточнение должно быть внесено в Международную базу почвенных данных, где грин раст фигурирует в качестве типоморфного минерала глеесолей.

Магнетит

Магнетит Fe_3O_4 имеет изометрическое кристаллическое строение и относится к типу шпинели. Параметр элементарной кубической решетки магнетита $a = 0.839$ нм. Близость этого параметра к маггемиту $\alpha\text{Fe}_3\text{O}_4$ затрудняет их различение методом рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа.

Стандартная свободная энергия образования магнетита $\Delta G^0 = -1016.1$ кДж/моль. Минерал при комнатной температуре ферромагнитен и обладает высокой магнитной восприимчивостью: χ тонкодисперсного магнетита составляет $(30-80) \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ (Водяницкий, 2003).

Магнетит в почвах может быть разного происхождения: крупнозернистый литогенный, дисперсный педогенный, характерный для автоморфных, например, черноземных почв. И, наконец, гидрогенный супердисперсный магнетит, который образуется в результате биогенной диссимиляционной редукции гидроксидов Fe(III) в переувлажненных почвах (Fredrickson et al., 1998; Lovley 1991; 1995; 2001).

Литогенный магнетит. В литогенном магнетите фиксируются разнообразные замещения железа. Двухвалентное железо замещается Mn, Ti, Ni, а трехвалентное – V, Zn, Cu. Содержание этих тяжелых металлов в магнетите часто превышает 1%. Концентрация тяжелых металлов в магнетите убывает в таком порядке: $\text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu}$. Частицы литогенного магнетита представлены массивными зернами октаэдрической формы. Больше всего литогенного магнетита бывает в почвах на основных породах.

В лесных почвах умеренной зоны частицы магнетита могут превращаться в гетит. Такой переход мы наблюдали в дерново-лесной неоподзоленной псевдофибровой песчаной почве под сосняком зеленомошным во Владимирской Мещере в органогенном горизонте ферментации O2 (0–4 см) под моховым очесом и над гумусовым горизонтом (Водяницкий, 2003). Электронно-микроскопический анализ показал, помимо органогенного материала, присутствие различных слоистых и обломочных силикатов. У монокристаллов шпинели большие размеры (1–2 мкм) по форме они не отличаются от обломочных силикатов. Очень часто у кристаллов шпинели ячеистая структура, так называемые «структуры распада». Они представляют собой продукт частичного выщелачивания менее устойчивых фрагментов кристаллов шпинели. После такого выщелачивания остается каркас кристалла, иначе называемый «скелетной формой». У других кристаллов выщелачивание заходит так далеко, что от шпинели остаются только «островки», тогда как промежутки заполняются гетитом и частично слоистыми силикатами. Наконец, встречаются частицы, сохранившие только внешнюю кристаллическую форму, но уже полностью замещенные тонкодисперсным гетитом, в результате чего образуются псевдоморфозы гетита по магнетиту. Таким образом, в горизонте ферментации при участии органических кислот активно идет процесс выветривания литогенных частиц шпинели. При этом изменение структуры шпинели минует стадию образования гематита, а сразу завершается образованием гетита.

Педогенный магнетит широко описан в литературе, он образуется в автоморфных почвах (Бабанин и др., 1995). Согласно представлениям Магер и Томпсона (Maher, Thompson, 1995), в почвах образуются высокодисперсные частицы магнетита размером ~ 50 нм. Они в основном появляются при неорганическом осаждении Fe(II), ранее восстановленного при участии железоредуцирующих бактерий.

На первом этапе синтеза магнетита активно участвуют бактерии, осуществляющие диссимиляционное восстановление железа. В этом процессе бактерии используют Fe(III) в

качестве акцептора электронов (Lovley, 1991). При этом Fe(III) восстанавливается до Fe(II), после чего абиотически окисляется до магнетита. Хотя процесс окисления железа протекает абиотически, морфология и размеры частиц магнетита определяются деятельностью бактерий. Педогенный магнетит образуется в хорошо дренированных почвах с переменными значениями E_H . В период увлажнения при участии органического вещества и за счет железоредуцирующих бактерий образуется Fe(II). В период иссушения в нейтральной среде Fe(II) окисляется до Fe₃O₄. Однако эти тонкие частицы почвенного магнетита микроскопически выявляются трудно.

Часто в почвах находят сферические, относительно крупные частицы магнетита. Диаметр этих магнетитовых или, говоря более обще, шпинельных шариков варьирует в большом диапазоне. В.Ф. Бабанин с соавт. (1995) изучали крупные шарики диаметром 1–10 мкм и более. По поводу их образования авторы выдвигают космогенную гипотезу для фоновых почв и техногенную – для загрязненных. Независимо от этих различий, все они поступают в почву из атмосферы.

Мы с помощью электронной просвечивающей микроскопии чаще всего выявляли в почвах не тонкие кристаллики педогенного магнетита, а мелкие шпинельные шарики 50–200 нм. Эти шарики обычно включают Mn. Их сближает с крупными шариками сложный химический состав.

В почвах Ставрополя изучали фракции тонкой пыли (1–5 мкм), выделенные из чернозема и слитозема (Водяницкий, 2003). В составе чернозема содержится 35% илистых частиц. Среди слоистых силикатов преобладает иллит – 70%, а на смектиты приходится только 7%. В тонкой пыли чернозема электронная микроскопия выявила шарики со шпинельной структурой частиц и средним диаметром 70 нм. Магнитная восприимчивость тонкой пыли высокая: $104 \cdot 10^{-6}$. В составе слитозема количество илистых частиц достигает 45%. Среди слоистых силикатов доля иллита снижается до 42%, а доля смектитов возрастает до 38%. В тонкой пыли слитозема с помощью электронной микроскопии обнаружено еще большее количество шариков со шпинельной структурой. Их средний диаметр крупнее 150 нм, но магнитная восприимчивость тонкой пыли ниже $\chi = 25 \cdot 10^{-6}$. Видимо, шпинель в составе шариков представлена не только магнетитом, но и продуктом его окисления – гематитом.

Большое содержание в почвах активных смектитов способно повлиять на окисление частиц магнетита до гематита. Это доказано в убедительном лабораторном опыте (Осипов, 1978) при изучении магнитной восприимчивости глинистых минералов, смешанных с 4% сильномагнитного магнетита (табл. 5). При контакте с монтмориллонитом в водной среде крупнозернистого (50 мкм) магнетита магнитная восприимчивость смеси уменьшается до $\chi = 91 \cdot 10^{-6}$, по сравнению с такой же смесью с гидрослюдой $\chi = 238 \cdot 10^{-6}$ и, особенно, со смесью с инертным каолинитом $\chi = 335 \cdot 10^{-6}$. Монтмориллонит в водной среде способствует энергичному окислению магнетита. Существует предположение, что окисление идет за счет кислорода, адсорбированного на поверхности монтмориллонита (Осипов, 1978).

Таблица 5. Магнитная восприимчивость χ смесей глинистых минералов с магнетитом в дозе 4% (Осипов, 1978)

Глинистый минерал в смеси	Размер магнетита, мкм	$\chi \cdot 10^{-6}$
Каолинит	50	335
Гидрослюда	50	238
	1	223
Монтмориллонит	50	91
	1	54

Видимо, низкая магнитная восприимчивость тонкой пыли ставропольского слитозема объясняется обилием активных частиц смектитов, окисляющих магнетит. Окисляющее влияние глинистых минералов – в меньшей мере гидрослюды и в большей мере смектитов – проявляется в снижении количества сильномагнитного магнетита в почвах с большим содержанием активных глинистых минералов (смектитов). В почвах с однородным составом глинистых минералов количество сильномагнитного магнетита уменьшается по мере утяжеления гранулометрического состава.

Магнетит приурочен к почвам легкого гранулометрического состава. Так, при анализе данных Файна с соавт. (Fine et al., 1989), полученных для почв прибрежной зоны северной Калифорнии (рис. 7), обнаружена обратная зависимость содержания магнетита от количества илистых частиц в почве. Очевидно, что в тяжелых по гранулометрическому составу почвах сильномагнитная шпинель почти не образуется. Она типична для почв легкого гранулометрического состава.

Приуроченность магнетита к легким разностям установлена для слитых солонцеватых черноземов Ставрополя (Водяницкий, Роговнева, 1993). Из-за разнообразия состава слоистых силикатов в черноземах, зависимость $\chi \sim$ ил оказалась не очень строгой, но все же она существует. Статистическая связь между магнитной восприимчивостью и содержанием илистых частиц получилась обратной, что подтверждает окисляющее влияние глинистых минералов на сильномагнитный магнетит.

На устойчивость магнетита в почвах влияют и другие причины, например, воздействие минеральных солей. Устойчивость сильномагнитного магнетита снижается в сильнозасоленном черноземе (Водяницкий, Роговнева, 1993).

На рис. 8 представлена зависимость магнитной восприимчивости χ черноземов от суммы водорастворимых солей. С увеличением содержания солей магнитная восприимчивость чернозема уменьшается.

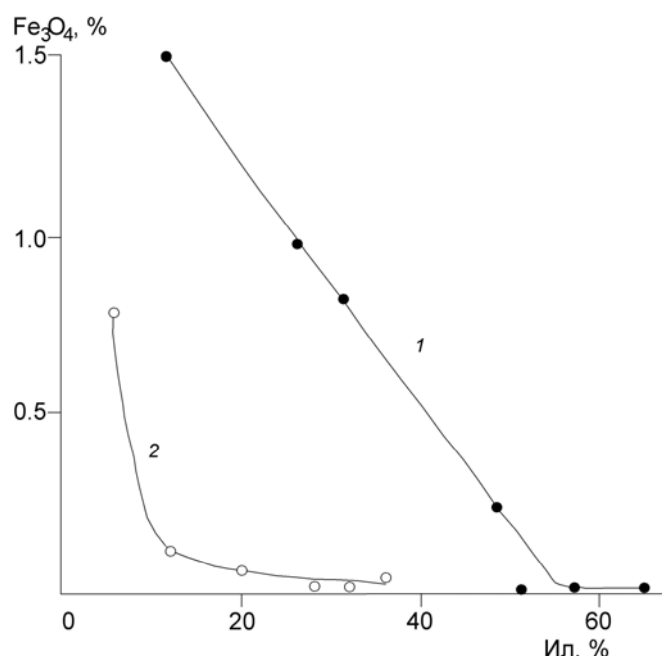


Рис. 7. Зависимость содержания магнетита от количества илистых частиц в почвах прибрежной зоны северной Калифорнии в районе Мендоцино (Fine et al., 1989). 1 – терраса высотой 168 м; 2 – то же, 112 м.

Резкий спад значений χ начинается при росте содержания солей в почве свыше 0.4%. Дальнейшее увеличение засоленности черноземов уже мало влияет на снижение магнитной восприимчивости. Таким образом, минеральные соли в слитых черноземах ингибируют формирование магнетита (Водяницкий, Роговнева, 1993). Относительно малые значения магнитной восприимчивости $\chi < 40 \cdot 10^{-6}$ см³/г указывают на несущественный вклад хемогенного синтеза магнетита из ионов Fe(II), несмотря на благоприятную слабощелочную реакцию среды в черноземе: рН_{водн} 7–9.

Химический состав шпинельных шариков мы изучали в лесных почвах Русской равнины. Шпинельные шарики все оказались мелкими, но различными по характеру замещения Fe.

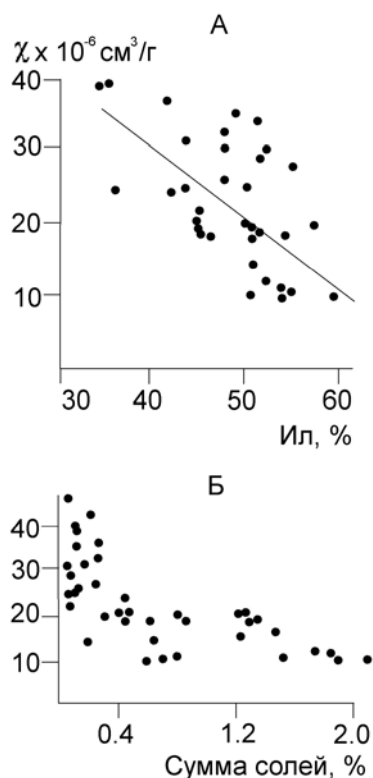


Рис. 8. Статистическая связь магнитной восприимчивости с содержанием в черноземах илистых частиц (А) и суммы водорастворимых солей (Б).

гидроксидов Fe(III), а также обеспечивают необходимые значения E_h (ре) и pH. В отсутствие лигандов биогенное Fe(II), сорбированное на рентгеноаморфных гидроксидах железа, за счет твердофазной конверсии приводит к образованию магнетита (Lovley, 1991; 1995).

Детальные исследования новообразованных соединений железа с последующим термодинамическим расчетом провели Бриннан и Линдсей (Brennan, Lindsey 1998). В специальном реакторе в переменных редокс условиях изучали продукты растворения рентгеноаморфной гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ и почв с высоким содержанием С орг. Редукция оксидов железа привела к их растворению и последующему осаждению двух разных продуктов. При малом добавлении O_2 (0.2 мл в воздухе) образовался кристаллический магнетит Fe_3O_4 , а при сильной аэрации (15 мл O_2 в воздухе) осадок был представлен рентгеноаморфным магнетитом. Дальнейшее насыщение кислородом увеличило pH с 2.2 до 3.7 и перенасытило суспензию Fe^{2+} относительно магнетита. Это окисление суспензии изменило цвет с темно-коричневого до зеленого, отражая образование грин раста.

Напомним, что критическое значение показателя парциального давления водорода в растворе $\text{rH} < 19$ используется для диагностики глеесолей (World reference..., 1998). Таким образом, рентгеноаморфный магнетит образуется в условиях, характерных для оглеения.

Гидрогенный дисперсный магнетит быстро (за 3–12 ч) образуется в нейтральной и щелочной среде за счет топотактической твердофазной реакции рентгеноаморфной гидроокиси железа, сорбировавшей Fe(II) (Cornell, 1988; Mann et al., 1989; Tronc et al., 1992). Магнетит – единственный продукт реакции при низком отношении $\text{Fe(II):Fe(III)} < 0.5$, что близко к стехиометрии магнетита. При более высоком отношении Fe(II):Fe(III) или в присутствии карбонатов кроме магнетита образуются грин раст и сидерит (Taylor, 1980). Значительное содержание фосфатов ингибирует образование магнетита за счет сорбции Р частицами рентгеноаморфной гидроокиси железа (Couling, Mann, 1985).

В последние годы достигнут большой прогресс при изучении биогенных Fe(II)-минералов в присутствии бактерий железоредукторов. В опытах микробиологов (Fredrickson et al., 1998; Lovley, 1987) доказано, что ультрадисперсный магнетит представляет собой конечный продукт биологической диссимиляционной редукции гидроксидов Fe(III). У частиц биогенного

Шарики со средним диаметром ~ 200 нм, содержащие $\sim 10\%$ Mn, найдены в иллювиальном гор. В1 дерново-карбонатной почвы в Вологодской обл. В пахотном горизонте и в почвообразующей породе (морене) они не обнаружены.

Более мелкие шпинельные шарики с диаметром $d \sim 100$ нм, содержащие Cr и Ni, находятся в пахотном горизонте бурой лесной почвы на северо-востоке Литвы. Но в нижних горизонтах их нет. Включения марганца, хрома, никеля характерны для магнетита, но не для маггемита.

В пахотном горизонте дерново-подзолистой почвы на пермских красноцветных отложениях в Пермской обл. присутствует небольшое количество мелких шпинельных шариков с размером $d \sim 100$ нм. Отличительная особенность их состоит в высоком отношении $\text{Mn : Fe} = 0.5$ (Водяницкий, 1998).

В конкрециях этой дерново-подзолистой почвы шариков Mn-шпинелей оказалось гораздо меньше, чем в почве в целом. Но было много частиц обломочного литогенного магнетита и Ti-магнетита, которые, видимо, служат зародышами железистых конкреций.

Гидрогенный магнетит. Для гидроморфных почв наиболее вероятно образование биогенного супердисперсного магнетита за счет твердофазного превращения сорбированного Fe(II) на поверхности гидроксидов Fe(III). Химия и минералогия гидрогенного, биогенного магнетита пока мало изучены. Микроорганизмы участвуют главным образом в редукции

магнетита размеры 10–50 нм, причем доминируют самые тонкие кристаллы. Это означает, что большинство кристаллов магнетита находится в суперпарамагнитном состоянии, так как критический диаметр стабильных однодоменных частиц > 30 нм. Магнитный анализ показал, что ~96% частиц биогенного магнетита суперпарамагнитны (Moskowitz et al., 1989).

Устойчивость магнетита в почвах зависит от многих факторов, включая pH, *pe* и CO₂. Образование магнетита инициирует высокое содержание рентгеноаморфных гидроксидов железа, а ингибирует большое количество Р. Согласно термодинамике при атмосферной концентрации CO₂ магнетит превращается в сидерит, когда показатель pH достигает 4.4. Магнетит как продукт неполного восстановления Fe(III) неустойчив в присутствии органического вещества как донора электронов. Термодинамический расчет показывает, что при дальнейшей редукции из магнетита образуются сидерит и/или вивианит (Fredrickson et al., 1998).

Сидерит и феррокальцит

Карбонат железа FeCO₃ относится к группе кальцита. В его составе часто в небольшом количестве присутствует Са, особенно когда сидерит представляет собой продукт замещения кальцита. Сидерит чаще образуется в торфяных почвах, чем в минеральных. Его образование связывают с бактериальным разложением органического вещества, совмещенного с диссимиляционной редукцией железа при слабощелочной реакции среды (Rye et al., 1990). Иногда в кальците часть Ca²⁺ замещена на Fe²⁺. Минерал Fe(II)-кальцит называют также феррокальцитом.

В ходе биологической редукции рентгеноаморфный Fe(III)-гидроксид полностью трансформируется в смесь сидерита и вивианита в бикарбонатном буфере с внесением 4 мкм Р уже через 7 сут (Zachara et al., 1998).

Важные микробиологические исследования провела Л.Г. Заварзина (2001). Изучено влияние физико-химических условий на образование Fe(II)-минералов при росте бактерий *2D. Thermacetophila*. Образование магнетита наблюдалось при значительном избытке аморфной гидроокиси железа. Если же ее количество было уменьшено в 2–4 раза, то восстановленной фазой был сидерит, что связано с относительным увеличением концентрации CO₂ и снижением E_H.

В условиях длительного переувлажнения карбонаты в почвах отсутствуют в силу полной растворимости. Но при умеренном переувлажнении карбонаты сохраняются, хотя их состав изменяется. Такое явление обнаружено в гумидном ландшафте в материнской породе, содержащей карбонаты, а также в буроземе грубогумусном оподзоленном в нижней части склона, где карбонатная порода обогащена кальцитом (Пинежский р-н, Архангельская обл.). В этих увлажненных местах Fe(II)-кальцит (феррокальцит) обнаружен прямым методом рентген-флуоресцентного анализа при электронной просвечивающей микроскопии (Водяницкий и др., 2003). Феррокальцит содержит до 5% Fe²⁺. Феррокальцит не является устойчивым минералом. При развитии восстановительных условий он распадается; при этом карбонаты в виде ионов мигрируют, а из Fe²⁺ в период увеличения E_H образуется гетит. Таким образом, наличие феррокальцита отражает умеренно увлажненный режим почв.

Вивианит

Это распространенный фосфат железа с химической формулой Fe₃(PO₄)₂. Обычно часть Fe²⁺ окислена до Fe³⁺. В свежем виде его частицы бесцветные и прозрачные, при окислении на воздухе они темнеют, в почвах у окисленного вивианита синий цвет (Перельман, 1975). Вивианит образуется в болотных почвах (Postma, 1981; Suess, 1979), где он находится в сидерит-вивианит ассоциации (Ковалев, 1985).

В гетитовой суспензии в присутствии бактерий *S. algae* сначала образуется вивианит, а затем – смесь вивианита с сидеритом. В отсутствие хинонов, которые выполняют функцию электронного челнока, и в отсутствие фосфора сидерит был единственным кристаллическим продуктом растворения гетита αFeOOH. Внесение фосфора и низкая концентрация Fe(II) в растворе приводят к осаждению вивианита, а высокая концентрация Fe(II) – к совместному

образованию вивианита и сидерита. Вивианит более устойчивый продукт осаждения Fe(II), так как его растворимость при концентрации P = 4 мМ ниже, чем сидерита (Roden, Urrutia, 2002).

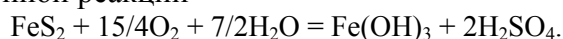
Соотношение между общим содержанием Fe²⁺ и водного PO₄ в ходе биологической редукции гетита и гематита вполне согласуется со схемой осаждения вивианита и сидерита (Zachara et al., 1998). Выпадение осадков сидерита и вивианита начинается после перенасыщения раствора Fe²⁺. Расчет показывает, что вивианит сохраняется как единственная фаза пока все содержание внесенного P не израсходуется, при Fe²⁺ < 5 мМ. При более высокой концентрации Fe²⁺ сидерит осаждается совместно с вивианитом. Таким образом, вивианит характерен для зафосфаченных болотных почв.

Пирит и пирротин

Свойства. Пирит и пирротин относятся к классу сульфидов. Структура пирита FeS₂ имеет в основе элементарную ячейку с ионами Fe в вершинах куба и в центре каждой грани, образуя гранецентрированную кубическую ячейку. Пирит является наиболее распространенным минералом из группы сульфидов железа.

Пирротины FeS_{1+x} разделяются на гексагональную слабомагнитную и на моноклиналичную ферримангнитную разновидности. У гексагонального слабомагнитного пирротина величина $x < 0.1$, параметры его ячейки следующие: $a = 0.595$ нм, $c = 1.172$ нм. Параметры ячейки моноклиналичного ферримангнитного пирротина, характеризуемого $0.1 < x < 0.17$: $a = 1.190$, $b = 0.686$, $c = 2.773$ нм (Водяницкий, 2003).

Важнейшее свойство сульфидов железа – неустойчивость в окислительной обстановке. Окисление их влечет за собой подкисление почвы, часто очень сильное. Окисление пирита записывают в виде обобщенной реакции



Эта реакция связывает между собой только начальные и конечные продукты окисления пирита. Фактически ее механизм гораздо сложнее.

Окисление сульфидов железа в почве протекает с участием различных тионовых бактерий. Они окисляют не только пирит, но и элементарную серу, покрывающую тонким защитным слоем поверхность частиц пирита. По сравнению с чисто химическим разложением пирита бактериальное его окисление значительно ускоряется. При воздействии штаммов *Thiobacillus ferrooxidans* скорость окисления пирита возрастает в 2–13 раз (Красильников, Шоба, 1997).

Продукты окисления. В результате окисления сульфидов железа теоретически возможно образование целого ряда сульфатов. Но устойчивы в сульфатнокислых почвах только ярозит KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ и натроярозит NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆. Эти минералы образуются в очень кислой среде с pH 2–4. Повышение значений pH до 5 приводит к окислению сульфатов железа до ферригидрита (Красильников, Шоба, 1997).

Типичный профиль сульфатнокислой почвы выглядит так. Внизу залегает влажная почвообразующая порода, содержащая неокисленный пирит. Реакция среды в нижнем горизонте близка к нейтральной. Над ним находится горизонт активного окисления пирита с высокой кислотностью, вплоть до pH 2, с ярко-желтыми пятнами сульфида железа – ярозита. Верхний горизонт представляет собой охристую ферригидритсодержащую массу с умеренно кислой реакцией среды.

Распространение. Широко распространены сульфатнокислые почвы на современных морских отложениях. Эти низко плодородные почвы маршей и мангров с желтыми пятнами ярозита получили название «кошачьих глин». В тропиках в зоне распространения пиритсодержащих пород осушение маршей и мангров ведет к быстрому развитию сульфатнокислого процесса.

Кроме тропиков, сульфатнокислые почвы представлены в Северной Европе: в Швеции, Финляндии. Известны почвы, образовавшиеся на древних морских сульфидсодержащих отложениях. К ним относятся арктические пустынные почвы на черных сульфидсодержащих сланцах на северных островах Канады (Foscolos, Kodama, 1981). У этих темноцветных маломощных почв высокая кислотность: pH_{водн} = 3.0–4.5, что необычно для арктических почв.

Присутствуют сульфаты, такие как ярозит и гипс. Валовое содержание серы достигает 2.0–3.5%. Среди микробов преобладает *Thiobacillus ferrooxidans*.

В России сульфатнокислые почвы встречаются на Карельском перешейке (Красильников, Шоба, 1997). Здесь их выделяют на низком таксономическом уровне. Поскольку их своеобразие связано с локальными условиями почвообразования на сульфидсодержащих породах, то их выделяют на уровне рода в типах грубогумусовых буроземов и болотно-подзолистых почв. В профиле интразональных сульфатнокислых почв образуются такие минералы, как ярозит, гипс, оксиды и гидроксиды железа. Ярозит и гипс не формируют объемных скоплений в почвах. Основные продукты сульфатнокислого процесса представлены гетитом и гематитом.

В Абхазии пирит и пирротин сохраняются в латеритном конкреционном горизонте желтоземно-подзолистых почв (Ильина и др., 1996). Латеритный сульфидсодержащий конкреционный горизонт не является продуктом почвообразования в зоне гипергенеза. В настоящее время под воздействием педогенеза происходит постепенное разрушение этого латеритного горизонта.

Выделяют антропогенные сульфидсодержащие почвы. К ним относятся маршевые почвы на побережье Атлантического океана в штате Мериленд, США (Griffin et al., 1989). Сульфиды Fe, Zn, Cu, Ni, Cd образовались в результате поступления тяжелых металлов с промышленными отходами. Эти сульфиды концентрируются в верхней 40-сантиметровой толще почвы. В самой верхней части почвы (0–15 см) сульфиды железа окислены, сульфиды других металлов оказались более устойчивыми к окислению.

В России антропогенное сульфидообразование в пойменных почвах связано с поступлением серы с промышленными стоками (Трухина, 1988). В аллювиальных почвах на территории Ивановской обл. сульфиды железа образовались в гумусовом горизонте. Здесь валовое содержание S в 3–5 раз больше, чем в почвах водоразделов.

Диаграммы устойчивости Fe(II)-минералов

Обобщенно устойчивость минералов представляют в виде диаграмм устойчивости в координатах основных физико-химических параметров, в частности, pH– E_H и [Fe]– E_H . Хотя такие обобщенные диаграммы, построенные на основе термодинамических расчетов, могут не согласовываться с реальными условиями ввиду не учета дополнительных факторов (концентрации бикарбонатов, фосфатов и т.п.), все же они могут быть полезны. Для оглеенных почв наиболее важна область низких значений E_H , где устойчивы продукты редукции Fe(III). Поскольку образование Fe(II)-минералов в почве происходит при активном участии биоты, то представляет интерес выявить области устойчивости биогенных Fe(II)-минералов.

Одна из ранних диаграмм устойчивости Fe-минералов составлена Гаррельсом в 1960 г. Она опубликована на русском языке в монографии Дегенса (1967) (рис. 9) и воспроизводится до сих пор в современных пособиях (Заварзин, Колотилова, 2001). Согласно ей магнетит устойчив в щелочном интервале при pH > 8.5 и при низком значении E_H , более низком, чем для сидерита. Нанесем на эту диаграмму область магнетита, образовавшегося в опытах Фредриксона (Fredrickson et al., 1998). Как видно, магнетит попадает в теоретическую область стабильности сидерита. Данная диаграмма не согласуется с тем фактом, что магнетит представляет собой только частично восстановленный минерал, тогда как сидерит – полностью восстановленный. Сидерит стабилен при более низком значении E_H , чем магнетит (Fredrickson et al., 1998, Roh et al., 2003).

При высокой аэрации осаждался минерал более растворимый, чем кристаллический магнетит, но с тем же самым отношением $Fe^{2+}:Fe^{3+}$. В отличие от кристаллического магнетита, который образуется при величине парциального давления водорода $pH = 2$ ($p_e + pH$) ~ 7.2 , рентгеноаморфный магнетит образуется в широком интервале значений показателя pH от 10 до 22, вблизи области аморфной гидроокиси железа $Fe(OH)_3$ (Brennan, Lindsey 1998). При дальнейшем росте показателя pH свыше 22 рентгеноаморфный магнетит растворяется.

На современной диаграмме (рис. 10) фактические условия образования и сохранения Fe(II)-минералов: магнетита, сидерита и вивианита – согласуются с физико-химией (Roh et al., 2003).

Однако новая диаграмма непротиворечива в геохимическом смысле: область сидерита простирается вплоть до pH 10.

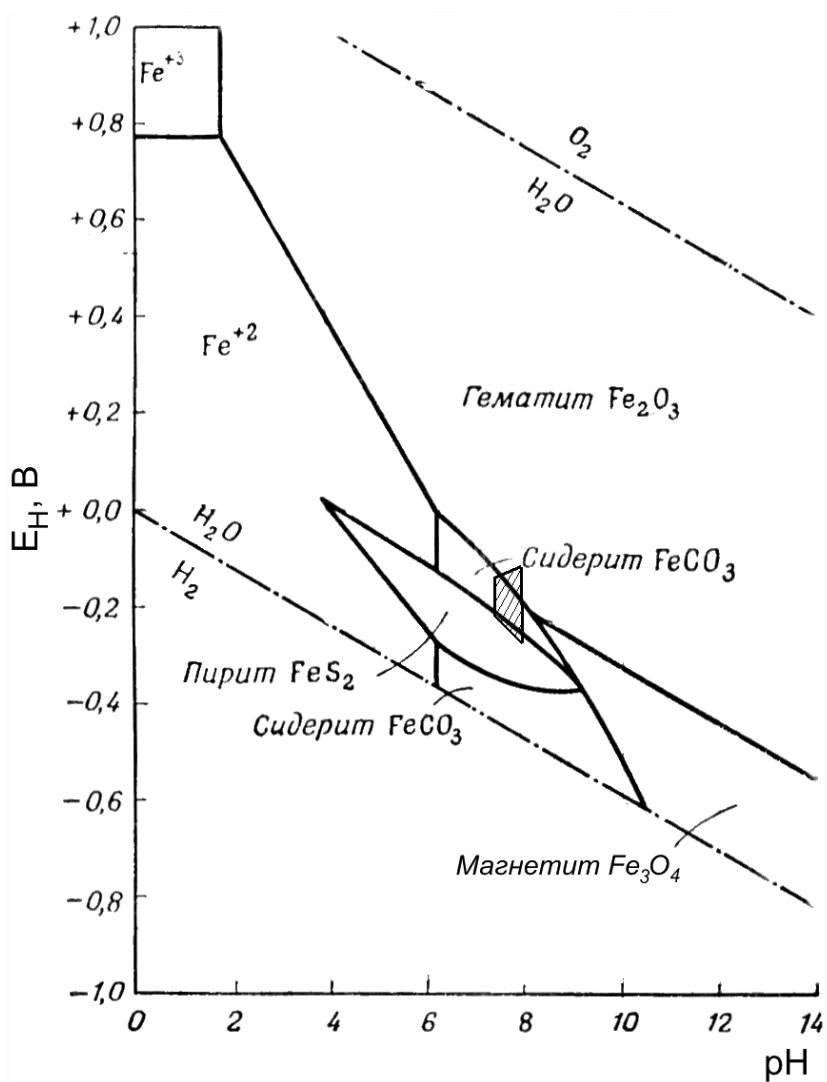


Рис. 9. Поля стабильности гематита, магнетита, сидерита и пирита при температуре 25°C и давлении 1 атм. Содержание CO_2 1 М, серы 10^{-6} М, активность Fe(II) 10^{-6} М (по Дегенсу, 1967). Заштрихованная трапеция отражает область стабильности биогенного магнетита в опыт Фредриксона с соавт. (Fedrickson et al., 1998).

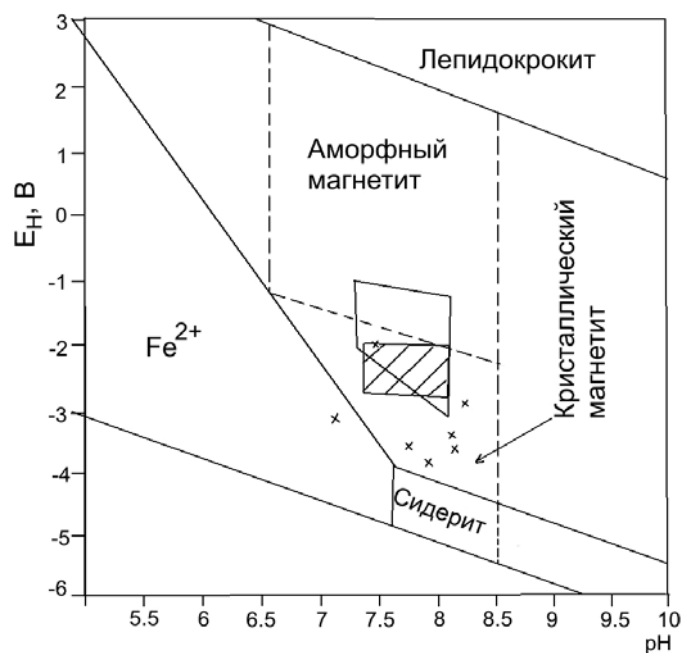


Рис. 10. Поля стабильности липидокрокита, магнетита, сидерита в координатах E_h – pH в системе H_2O – Fe – CO_2 при температуре 25°C и давлении 1 атм. Парциальное давление O_2 10^{-2} атм, активность $Fe(II)$ 10^{-6} . Пунктиром показана граница устойчивости сидерита при $pH < 8,5$ согласно составу почвенно-грунтовых вод с доминированием двухвалентных катионов. Область стабильного магнетита ограничена пунктиром при $pH > 6,5$, ниже которого магнетит неустойчив. Разделение областей устойчивости магнетита на аморфный и кристаллический выполнено по условию $2(pe + pH) = 10$ (Brennan, Lindsey, 1998). Заштрихованный прямоугольник отражает область стабильности биогенного магнетита в опытах Фредриксона с соавт. (Fredrickson et al., 1998). Крестики относятся к абиогенному грин расту, одному или вместе с сидеритом в опытах Тейлора (Taylor, 1980).

Между тем, геохимики установили, что из почвенного раствора, содержащего бикарбонат кальция, карбонаты осаждаются в нейтральной и слабощелочной среде до pH 8.5 (Перельман, 1975). При более высоком pH почвенные воды характеризуются как содовые, и из них выпадает в осадок карбонат натрия Na_2CO_3 . Геохимики доказали, что поведение $Ca(II)$ и $Fe(II)$ сходно, но резко отлично от поведения $Na(I)$ (Перельман, 1975). В связи с этим, на диаграмме рис. 10 область устойчивости сидерита ограничим значениями $pH < 8.5$.

На этой диаграмме мы разделили область устойчивости магнетита на две: области «аморфного» и кристаллического магнетита по граничному условию $gH = 10$ (Brennan, Lindsey, 1998). На диаграмму также нанесли области стабильности биогенного магнетита в опытах Рога с соавт. (Roh et al., 2003) и Фредриксона с соавт. (Fredrickson et al., 1998). Более «высокое» положение области стабильности аморфного магнетита указывает на то, что при развитии редукции гидроксидов железа, вначале образуется именно аморфный магнетит, который затем кристаллизуется в сильномагнитную разновидность. Как продукт неполного восстановления, магнетит при дальнейшем снижении E_h переходит в сидерит и вивианит, которые характерны для болотных почв.

ГЛАВА 3. ДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ТАММА НА МИНЕРАЛЫ ЖЕЛЕЗА

При решении экологических и природноохранных проблем следует уделять внимание соединениям железа. Чаще всего их изучают химическими методами с помощью обработки различными реактивами. Среди них широкой популярностью пользуется реактив Тамма. Он представляет собой смесь щавелевой кислоты 0.14 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и щавелевокислого аммония 0.20 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Количество растворимого оксалатом железа Fe окс в прежние годы рассматривалось как содержание «аморфного железа» или даже «подвижных» форм железа (Аринушкина, 1970; Зонн, 1982). Более поздние исследования показали, что это не вполне так. Возможно растворение реактивом Тамма различных минералов железа.

Оценим растворимость оксалатом отдельного минерала железа $S_{\text{окс}}$ в процентах по величине отношения:

$$S_{\text{окс}} = 100 \cdot \text{Fe окс} : \text{Fe вал},$$

где Fe вал – валовое количество железа в составе минерала. Как будет показано ниже, реактив Тамма сильно растворяет не только аморфные соединения железа, но и различные слабоокристаллизованные гидроксиды железа, а также магнетит. Исходя из факта высокой растворимости гидроксидов железа, особенно, ферригидрита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, Швертман (Schwertmann, 1988б) использует критерий Fe окс : Fe дит как характеристику доли слабоокристаллизованных гидроксидов железа среди всех свободных (дитиониторастворимых Федит) соединений.

Методика анализа состоит в следующем. Навеску почвы массой 1 г помещают в колбу и заливают 100 мл раствора Тамма (0.14 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ + 0.2 М $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$). Почвенную суспензию взбалтывают в течение 1 ч и отфильтровывают через фильтр с синей лентой в колбу-приемник. Затем фильтр с почвой снова помещают в колбу, в нее приливают 100 мл раствора Тамма, взбалтывают в течение 1 ч и фильтруют в ту же колбу-приемник. В полученном прозрачном растворе, предварительно доведя объем жидкости до метки дистиллированной водой, определяют содержание железа (Fe окс) атомно-абсорбционным или фотометрическим методом (Зонн, 1982; Воробьева, 1998).

При изучении действия реактива Тамма надо учитывать одно важное обстоятельство. Данные о растворимости оксалатом минералов получены в модельных опытах, когда растворимость изучаемого минерала железа не зависит от влияния других минералов и почвенных компонентов. Но такие «чистые» опыты не отвечают почвенным условиям. Между тем есть доказательства, что растворимость реактивом Тамма минералов Fe(III) сильно зависит от их окружения.

Так, Филлипс с соавт. (Phillips at al., 1993) изучали растворимость оксалатом частиц гетита или гематита в трех вариантах (табл. 6). Изолированные частицы гетита и гематита реактивом Тамма в темноте не растворялись: $S_{\text{окс}} = 0$ (в таблице не показано). Растворимость оксалатом гепатита или гетита в смеси рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{окс}} = 100 [\text{Fe окс}_{(\text{в смеси})} - \text{Fe окс}_{(\text{в осадке})}] : \text{Fe(III) гетит(гематит)}.$$

Во втором варианте эти минералы смешивали с окисленным речным осадком. Это не повлияло на растворимость испытуемых минералов: $S_{\text{окс}} = 0$. И, наконец, в третьем варианте минералы смешивали с редуцированным осадком. В этом случае ситуация изменилась радикально.

Таблица 6. Растворимость оксалатом гетита и гематита (мкмоль) в смеси с окисленным или редуцированным речным осадком (Phillips at al., 1993)

Осадок	Fe(II) в осадке	Fe окс в осадке	Fe(III) в гетите	Fe(III) в гематите	Fe окс в смеси
Окисленный	0	11.6	Нет	Нет	11.6
	0	12.3	34.6	»	12.5
	0	11.3	Нет	48.4	10.9
Восстановленный	14	19.4	»	Нет	19.4
	14	19.8	35.3	»	58.1
	14	19.7	Нет	38.7	65.2

В сильно восстановленных условиях, когда содержание Fe(II) в осадке достигало 14 мкмоль, гетит и гематит растворялись реактивом Тамма нацело: $S_{\text{окс}} = 100\%$. Фактически $S_{\text{окс}} > 100\%$, что связано с погрешностью анализа.

О хорошей растворимости частиц оксидов Fe(III) в присутствии Fe(II)-минералов говорят и другие данные. Так, установлена очень высокая растворимость оксалатом магнетитсодержащих частиц, выделенных с помощью магнитной сепарации из глинистых фракций тропических почв (Hughes, 1982). В этих почвах оксиды железа, по данным минералогического анализа, представлены, кроме магнетита, гетитом и гематитом. Растворимость частиц магнитной фракции достигла весьма высокого уровня: $S_{\text{окс}} = 55\text{--}83\%$. Большое содержание Fe окс нельзя объяснить только растворением частиц магнетита, которых в почве гораздо меньше, чем гетита и гематита. Видимо, переход большого количества железа в вытяжку Тамма связан с повышенной растворимостью частиц гетита и гематита в присутствии магнетита как источника Fe(II).

И, наконец, факт сильного растворения частиц гематита установлен нами при воздействии реактивом Тамма на образцы дерново-подзолистой, дерново-карбонатной и бурой лесной почв (Водяницкий, 1998; 2001). Следовательно, принятая интерпретация величины Fe окс как количества аморфных или даже слабоупорядоченных частиц гидроксидов железа в любых почвах является неудовлетворительной.

Теория

При растворении минералов железа (III) в раствор поступают ионы Fe^{III} . В связи с большей растворимостью соединений двухвалентного железа по сравнению с соединениями трехвалентного (Воробьева, 1995), восстановление ионов Fe^{III} до Fe^{II} приводит к повышению растворимости Fe(III)-минералов. При pH 3.2 и $E_{\text{H}} 0.46$ В (характеристики исходного реактива Тамма) ионы Fe^{III} термодинамически нестабильны и могут спонтанно восстановиться до Fe^{II} . Время взаимодействия реактива Тамма с почвой и моделями ограничено и составляет 2 ч.

Сильное влияние на труднорастворимые минералы железа оказывает кинетический фактор. Опыт Борргарда (Borregaard, 1988) подтверждает это. Он анализировал выход Fe в раствор из датских флювисолей в зависимости от времени взаимодействия почвы с реактивом Тамма. Кинетические кривые представляют собой крутые параболы без признаков выполаживания. Равновесное состояние в системе «минералы железа + реактив Тамма» за 25 ч опыта не достигалось. Видимо, с увеличением продолжительности взаимодействия реактив Тамма растворяет все более и более устойчивые частицы минералов железа.

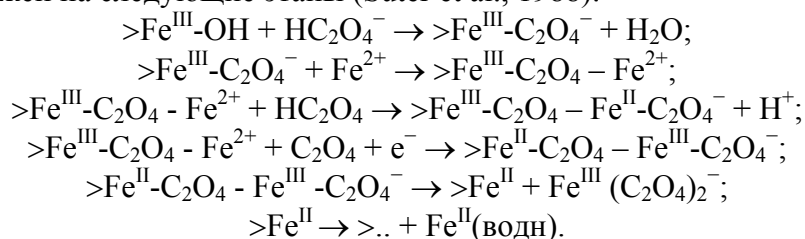
Влияние на кинетику растворения минералов могут оказать как физические воздействия на почвенную суспензию, так и различные почвенные компоненты, ускоряющие процесс восстановления Fe^{III} до Fe^{II} . Среди физических воздействий хорошо изучена фоторедукция ионов Fe^{III} . Предполагается, что под влиянием света происходит фотолиз, и комплекс $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ распадается до Fe^{II} и CO_2 (Blesa et al., 1987). Вызванное этим увеличение концентрации ионов Fe^{II} в растворе приводит к редукции труднорастворимых Fe(III)-(гидр)оксидов. Следовательно, сопоставимые результаты можно получить только в одинаковых условиях освещенности почвенной суспензии. В наших опытах обработку почвы по Тамму, как принято в России, проводили на свету.

Значительную роль в кинетике растворения (гидр)оксидов железа играет катализ. Так, добавление к окисленному осадку всего 21 мкМ Fe в форме $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ привело к повышению содержания Fe окс с 12 до 49 мкМ (Phillips et al., 1993). Разница $49 - (21 + 12) = 16$ мкМ Fe окс обязана каталитическому действию внесенного в осадок двухвалентного железа.

Сатер с соавт. (Suter et al., 1988) считают, что на кинетику реакции растворения (гидр)оксидов железа сильное влияние оказывает редукция поверхностного железа. При низком pH и в отсутствии лигандов двухвалентное железо не реагирует с частицами (гидр)оксидов железа (III). Но добавление лиганда, например, оксалата, меняет ситуацию радикально.

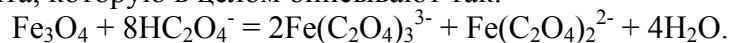
Оксалат образует комплекс с Fe^{II} , который является более сильным восстановителем, чем акваион Fe^{II} . Оксалат через специфические связи с Fe(III) на поверхности частиц

(гидр)оксидов железа образует бидентантный и монодентантный комплексы. Оксалат также образует трехкомпонентный комплекс с поверхностным железом (III) и с Fe^{II} , тем самым, присоединяя $\text{Fe}(\text{II})$ к поверхности частиц. И, наконец, оксалат действует как электронный мостик, перенося электрон от железа Fe^{II} к поверхностному железу (III). Механизм реакции может быть разложен на следующие этапы (Suter et al., 1988):



В этих реакциях символ $>\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ отражает место железа (III) на поверхности (гидр)оксида железа, а символ $>..$ – место на поверхности, с которого удален ион Fe.

Особым путем в присутствии оксалата идет растворение магнетита. Изучение кинетики процесса позволило выделить две его стадии (Blesa et al., 1987). Вначале протекает длительный автокаталитический процесс растворения магнетита, сопровождающийся увеличением концентрации в растворе ионов Fe^{II} . После него следует фаза быстрого растворения магнетита, которую в целом описывают так:



Ускорение растворения магнетита связано с тем, что скорость растворения минерала пропорциональна содержанию в растворе комплекса $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO}_4)^{2-}]$, а количество этих комплексов со временем постоянно нарастает. При этом оксалатный комплекс адсорбируется на поверхности частицы оксида железа и индуцирует последующий перенос электрона во внешнюю сферу.

Из краткого теоретического обзора следует, что эффективность растворения $\text{Fe}(\text{III})$ -минералов реактивом Тамма зависит от изменения редокс потенциала вытяжки и от содержания в ней ионов Fe^{II} , чему почвоведы не уделяют должного внимания. Чтобы устранить это белое пятно, нами детально изучен редокс статус вытяжки Тамма, а также влияние $\text{Fe}(\text{II})$ -минералов на эффективность вытяжки.

Растворимость изолированных минералов железа

Мы изучали оксалатную растворимость отдельных минералов железа: гематита, магнетита, сидерита, пирита (Водяницкий, 2001). Использовали фабричный порошок гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ с размером частиц < 50 мкм и размером доменов, по данным мессбауэровской спектроскопии, 10–50 нм. Магнетит Fe_3O_4 был представлен двумя образцами: размер частиц одного (магнетит-1) был тонким < 50 мкм, другого (магнетит-2) – более крупным < 150 мкм. В составе магнетита отношение $\text{Fe}(\text{II}) : \text{Fe}(\text{III}) = 0.5$. Сидерит FeCO_3 измельчали до < 50 мкм. В табл. 7 сведены данные о растворимости оксалатом изолированных минералов железа, полученные на основании литературных данных и дополненные экспериментами автора.

Минералы железа по своей растворимости оксалатом в изолированном состоянии можно разделить на три группы: слаборастворимые с $S_{\text{окс}} < 20\%$, среднерастворимые с $20\% < S_{\text{окс}} < 50\%$ и сильнорастворимые с $S_{\text{окс}} > 50\%$. К слаборастворимым относятся игольчатый гетит, гематит, сидерит и магнетит, к сильнорастворимым – ферригидрит и фероксигит.

Таблица 7. Растворимость оксалатом изолированных минералов железа $S_{\text{окс}}$

Минерал	$S_{\text{окс}}$, %	Источник
Ферригидрит	75-78	Смирнов, 1978
	83–97 $M = 88$ ($n = 10$)	Carlson, Schwertman, 1980
Фероксигит	42–96 $M = 70$ ($n = 7$)	»
Игольчатый гетит	0.1–4.2 $M = 1.2$ ($n = 31$)	Torrent et al., 1990
	0.5	Водяницкий, новые данные
Гематит	1	Зонн, 1982
	0.5	Водяницкий, новые данные
Магнетит	7–27 $M = 17$ ($n = 5$)	Rhoton et al., 1981

Сидерит	12–21 $M=15$ ($n=4$) 7 ($n=2$)	Водяницкий, новые данные »
---------	---------------------------------------	-------------------------------

Примечание: M – среднее арифметическое, n – число образцов.

В почвенных гетитах αFeOOH часто происходит замещение части ионов Fe^{3+} на Al^{3+} , тогда гидроксид называют алюмогетитом.

Прямых данных об оксалатной растворимости алюмогетитов у нас нет. Но ее можно оценить по косвенным сведениям. Температура дегидроксилизации возрастает, а скорость растворения раствором 6 М HCl снижается по мере увеличения замещения железа алюминием в частицах гетита (Schwertmann, 1988a). Повышение химической устойчивости означает уменьшение растворимости Al -гетитов по сравнению с игольчатыми гетитами.

Растворимость реактивом Тамма эталонных образцов магнетита не высокая $S_{\text{окс}} = 13\text{--}21\%$ и не выходит за границы растворимости почвенных образцов магнетита, для которых $S_{\text{окс}} = 9\text{--}27\%$ (Rhoton et al., 1981).

Растворимость гематита в присутствии Fe(II) -минералов

Для этих опытов готовили смеси на основе мелкого кварцевого песка с размером частиц 0.25–0.05 мм. К песку добавляли определенное количество гематита, а также Fe(II) -минералов: сидерита, магнетита, пирита.

Вместо показателя E_{H} мы использовали величину редокс потенциала pe , т.е. отрицательный логарифм активности электронов. Величина E_{H} функционально связана с константой равновесия K полуреакции переноса электрона в растворе уравнением Нернста, которое в упрощенном виде записывается так (Кауричев, Орлов, 1982):

$$E_{\text{H}} = 2.3 RT \lg K/F,$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – число Фарадея. Подставив числа вместо R , T и F при температуре 25°C , получаем:

$$-\lg K = pe = 16.9 E_{\text{H}},$$

где E_{H} выражен в вольтах. Поскольку размерности pe и pH одинаковые, эти величины можно сопоставлять и даже суммировать. Так, сумму $(pe + pH)$ используют как константу равновесия полуреакции, связанную с переносом электрона и протона (Воробьева, 1995; Lindsay, 1988).

Изменение величин pH и pe в результате взаимодействия реактива Тамма с твердой фазой мы оценивали по разнице:

$$\Delta pH = pH_{\text{конц}} - pH_{\text{исх}} \text{ и } \Delta pe = pe_{\text{конц}} - pe_{\text{исх}}.$$

Влияние сидерита. Для оценки каталитического воздействия ионов Fe^{II} на растворимость гематита в модельных опытах необходимо подсчитать растворимость гематита $S_{\text{гем}}$ в смеси. Ее подсчитывали на основе допущения, что наблюдаемый эффект превышения количества Fe окс в смеси над расчетной суммой Fe окс от двух изолированных минералов обусловлен каталитическим действием Fe^{II} на растворение гематита, а на оксалатную растворимость Fe(II) -минерала, например, сидерита $S_{\text{сид}}$, гематит как плохорастворимый минерал не влияет.

Тогда количество Fe^{II} окс сидерита, переходящее в вытяжку Тамма, составляет:

$$\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{окс}} = 0.482 \cdot S_{\text{сид}} \cdot C_{\text{сид}},$$

где $C_{\text{сид}}$ – содержание сидерита в смеси в долях единицы. Количество Fe^{III} окс гематита, переходящее в вытяжку Тамма, определяем из разницы:

$$\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{окс}} = \text{Fe}_{\text{окс}} - \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{окс}}.$$

Величина растворимости оксалатом гематита $S_{\text{гем}}$ в смеси с сидеритом определяется из выражения:

$$S_{\text{гем}} = \text{Fe}^{\text{III}}_{\text{окс}} : (0.700 \cdot C_{\text{гем}}),$$

где $C_{\text{гем}}$ – содержание гематита в смеси в долях единицы.

Эти данные позволяют определить отношение $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{окс}} : \text{Fe}^{\text{III}}_{\text{окс}}$ в вытяжке Тамма после растворения частиц сидерита и гематита.

Результаты исследований представлены в табл. 8. После взаимодействия реактива со смесью сидерита и гематита значения pH вытяжки увеличиваются, а значения pe вытяжки либо возрастают, либо уменьшаются. Эти параметры коррелируют между собой слабо:

коэффициент корреляции низкий $r = 0.36$, следовательно, величины pH и pe вытяжки Тамма достаточно независимы.

Обсудим влияние сидерита на растворимость гематита на примере смеси, содержащей 10% сидерита + 20% гематита.

Таблица 8. Физико-химические характеристики вытяжки Тамма, содержание в ней железа Fe окс и оксалатная растворимость минералов S окс в смеси сидерит и гематит

Модель	$\frac{Fe(II)}{Fe(III)}$	pH	pe	$\frac{Fe^{II}_{окс}}{Fe^{III}_{окс}}$	ΔpH	Δpe	Fe окс	S	S
				сид			гем		
								%	
Реактив Тамма		3.19	7.70				0.00		Нет
исходный									
10% сидерит	He опр.	3.41	9.31	He опр.	0.22	1.61	0.35	7	»
30% сидерит	»	3.42	7.53	»	0.23	-0.17	1.08	7	»
20% гематит	0.00	3.38	7.65	0.00	0.19	-0.05	0.06	Нет	0.5
10% сид + 20% гем	0.34	3.42	8.78	0.18	0.23	1.08	2.20	7	13
10% сид + 40% гем	0.17	3.49	9.15	0.12	0.30	1.45	3.10	7	10
20% сид + 10% гем	1.38	3.55	8.39	0.82	0.36	0.69	1.50	7	12
30% сид + 10% гем	2.07	3.43	2.40	2.94	0.24	-5.30	2.03	7	14
15% сид + 45% гем	0.23	3.51	9.86	0.28	0.32	2.16	2.28	7	6
15% сид + 10% гем	1.03	3.40	7.87	0.73	0.21	0.17	1.20	7	10
25% сид + 10% гем	1.72	3.42	7.69	1.00	0.23	-0.01	1.67	7	12

Примечание. Здесь и в последующих таблицах: $Fe(II) : Fe(III)$ – соотношение ионов железа в твердой фазе, $Fe^{II}_{окс} : Fe^{III}_{окс}$ – соотношение ионов железа в вытяжке Тамма.

Фактическое количество Fe окс в растворе Тамма оказывается гораздо больше (2.20%), чем можно ожидать при суммировании растворенного железа смеси двух минералов: Fe окс(см) = $0.35 + 0.06 = 0.41\%$. Эффект превышения количества Fe окс в смеси над расчетной суммой Fe окс от двух минералов обусловлен каталитическим воздействием ионов Fe^{II} на процесс растворения гематита. В результате индуцированная растворимость гематита возросла до 14.6%, т.е. до ~30 раз по сравнению с растворимостью изолированного гематита (S окс = 0.5%). Это говорит о том, что каталитическое влияние Fe^{II} на растворение оксидов железа (III) может быть весьма заметным, и его необходимо учитывать при анализе выхода оксалаторастворимого железа из сидеритсодержащих почв.

Рассмотрим зависимость приращения редокс потенциала Δpe вытяжки от соотношения $Fe(II) : Fe(III)$ в твердой фазе в смеси сидерит + гематит (рис. 11). Максимальный прирост Δpe наблюдается при узком отношении $Fe(II) : Fe(III) = 0.2-0.3$, т.е. при невысокой доле $Fe(II)$ -минерала (сидерита) в смеси. Повышение этого отношения больше 0.5 приводит сначала к слабому, а затем и к сильному снижению редокс потенциала вытяжки.

Это позволяет заключить, что в зависимости от соотношения в почве окислителей и восстановителей редокс потенциал вытяжки Тамма может, как увеличиваться, так и уменьшаться по сравнению с величиной pe исходного реактива.

Обсудим зависимость между соотношением двух- и трехвалентных ионов железа $Fe^{II}_{окс} : Fe^{III}_{окс}$ в растворе и соотношением между ними в твердой фазе смеси в исходном состоянии. Как видно из рис. 12, эта зависимость имеет s -образную форму. Уже внесение небольших доз сидерита вызывает заметное увеличение отношения $Fe^{II}_{окс} : Fe^{III}_{окс}$ в вытяжке.

Последующее повышение дозы сидерита меньше

влияет на рост этого отношения. Но при доле сидерита свыше критической, конкретно при $Fe(II) : Fe(III) > 1.7$, отношение ионов $Fe^{II}_{окс} : Fe^{III}_{окс}$ в вытяжке

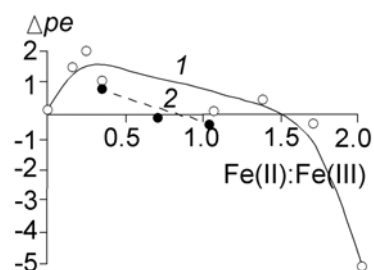


Рис. 11. Зависимость приращения редокс потенциала Δpe вытяжки Тамма от соотношения $Fe(II) : Fe(III)$ в смесях сидерит + гематит (1) и магнетит + гематит (2).

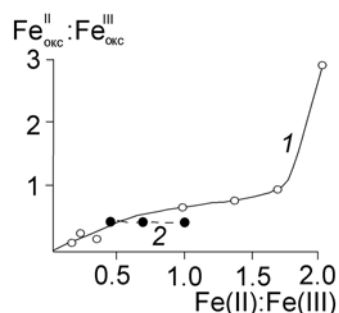


Рис. 12. Зависимость отношения содержания ионов $Fe^{II}_{окс} : Fe^{III}_{окс}$ в вытяжке Тамма от соотношения $Fe(II) : Fe(III)$ в смесях сидерит + гематит (1) и магнетит + гематит (2).

Тамма увеличивается стремительно.

Не удивительно, что свое каталитическое действие ионы Fe^{II} сидерита оказывают и на другие минералы железа (III), например на гетит. Так, гетит в составе болотной руды (рудяка) полностью растворялся оксалатом, если в образце рудяка находился сидерит (Rhoton et al., 1981).

Влияние магнетита. Расчет ведется на основе вышеприведенных допущений. Количество Fe^{II} окс + Fe^{III} окс магнетита, переходящее в вытяжку Тамма, составляет:

$$\text{Fe}^{\text{II}} \text{ окс} + \text{Fe}^{\text{III}} \text{ окс} = 0.723 \cdot S_{\text{магн}} \cdot C_{\text{магн}},$$

где $C_{\text{магн}}$ – содержание магнетита в смеси в долях единицы. Количество железа (III) гематита Fe^{III} гем, переходящее в вытяжку Тамма, определяем из разницы:

$$\text{Fe}^{\text{III}} \text{ гем} = \text{Fe}^{\text{III}} \text{ окс} - (\text{Fe}^{\text{II}} \text{ окс} + \text{Fe}^{\text{III}} \text{ окс}).$$

Количество Fe^{II} окс магнетита, переходящее в вытяжку Тамма, составляет:

$$\text{Fe}^{\text{II}} \text{ окс} = 0.24 \cdot S_{\text{магн}} \cdot C_{\text{магн}}.$$

Эти уравнения позволяют определить отношение $\text{Fe}^{\text{II}} \text{ окс} : \text{Fe}^{\text{III}} \text{ окс}$, характеризующее соотношение ионов железа разной степени окисленности в вытяжке Тамма при растворении частиц магнетита и гематита. Результаты исследований приведены в табл. 9. Магнетит повышает растворимость гематита: максимально величина $S_{\text{гем}}$ увеличилась в 7 раз с 0.5 до 3.4%.

Кривая в координатах $S_{\text{гем}} \sim \Delta pe$ для смеси магнетит + гематит лежит значительно ниже кривой для смеси сидерит + гематит (рис. 13). Это отражает относительно слабое влияние магнетита на растворимость гематита. Такой результат, видимо, связан с небольшой долей Fe^{II} в составе магнетита и с крупными его размерами.

Влияние пирита. Поскольку пирит иногда присутствует в гидроморфных почвах, а также бывает унаследованным (литогенным), целесообразно изучить его влияние на растворение кислым оксалатом аммония оксидов железа. Модели были простые и сложные. Простые модели включали отдельно пирит (в дозах 0.1 и 0.3%) или гематит (в дозах 1, 2 и 5%).

Таблица 9. Физико-химические характеристики вытяжки Тамма, содержание в ней железа Fe^{II} окс и растворимость минералов $S_{\text{окс}}$ в смеси магнетит + гематит

Распределение минералов в окислительных минеральных гематитах									
Модель	Fe(II) Fe(III)	pH	pe	Fe ^{II} окс Fe ^{III} окс	ΔpH	Δpe	Fe окс	S _{магн}	S _{гем}
				%					
Реактив Тамма	He	3.19	7.70	He опр.			0.00		Нет
исходный	опр.								
10% магнетит-1	0.5	3.32	8.29	He	0.13	0.59	1.52	21	»
				опр.					
10% магнетит-2	0.5			He опр.			0.88	12	»
20% магнетит-2	0.5	3.44	7.30	»	0.25	-0.40	2.06	14	»
30% магнетит-2	0.5	3.47	7.67	»	0.28	-0.03	2.98	13	»
10% гематит	0.00	3.38	7.65	»	0.19	-0.05	0.06	Нет	0.5
10% магн-1 + 10% гем	0.45	3.35	8.63	0.45	0.16	0.93	1.63	21	1.6
20% магн-2 + 10% гем	0.69	3.43	7.70	0.42	0.24	0.00	2.12	13	3.4
30% магн-2 + 10% гем	1.03	3.45	7.62	0.45	0.26	-0.08	3.05	13	3.3

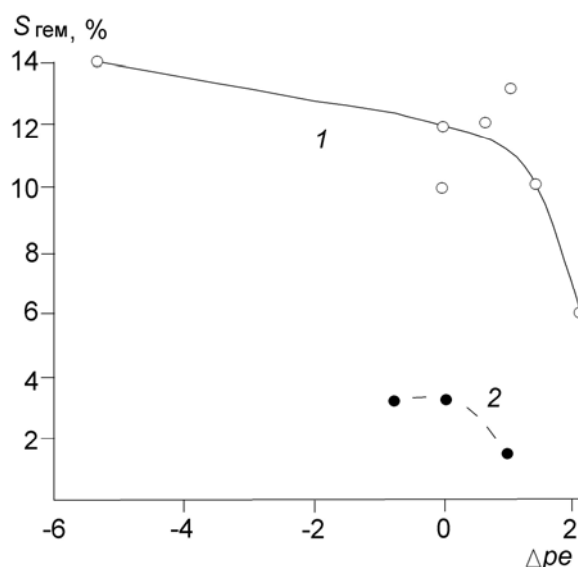


Рис. 13. Зависимость растворимости гематита $S_{\text{гем}}$ от приращения редокс потенциала вытяжки Тамма после ее взаимодействия со смесями сидерит + гематит (1) и магнетит + гематит (2).

Сложные модели объединяли оба минерала в тех же дозах во всех сочетаниях.

Содержание железа в вытяжке при растворении одного гематита $Fe_{\text{гем}}$ определяется из выражения:

$$Fe_{\text{гем}} = 0.700 \cdot C_{\text{гем}},$$

где $C_{\text{гем}}$ – содержание гематита в смеси в процентах.

Содержание железа в вытяжке при растворении одного пирита $Fe_{\text{пирит}}$ составляет:

$$Fe_{\text{пирит}} = 0.467 \cdot C_{\text{пирит}},$$

где $C_{\text{пирит}}$ – содержание пирита в смеси в процентах.

Количество железа $Fe_{\text{гем}}$ гематита, переходящее в вытяжку Тамма, из смеси с пиритом, определяем из разницы:

$$Fe_{\text{гем}} = Fe_{\text{окс}} - Fe_{\text{пирит}}.$$

Эти уравнения позволяют определить коэффициент K каталитического действия пирита на растворение гематита реактивом Тамма:

$$K = Fe_{\text{гем}} : C_{\text{гем}}.$$

Результаты моделирования приведены в табл. 10 и на рис. 14. Как видно из рис. 14, принятые дозы пирита (0.1–0.3%) значительно ускоряют растворение гематита реактивом Тамма. Особенно велик эффект при низком и среднем содержании гематита (1 и 2%), когда его растворимость превосходит контроль в 16–37 раз.

Таблица 10. Содержание Fe в вытяжке Тамма после обработки гематита и пирита отдельно и в смеси, %

Пирит, %	Гематит, %			
	0	1	2	3
0	—	0,0023	0,0060	0,0094
0,1	0,047	0,099	0,141	0,136
0,2	0,081	0,160	0,218	0,199
0,3	0,111	0,181	0,333	0,247

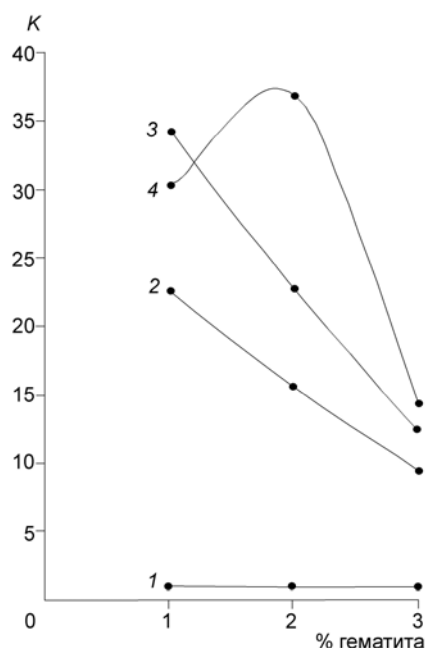


Рис. 14. Коэффициент каталитического действия пирита (1 – 0%, 2 – 0,1%, 3 – 0,2%, 4 – 0,3%) на растворение гематита реактивом Тамма.

При высокой доле гематита (3%) действие пирита снижается: коэффициент каталитического действия пирита K уменьшается до 9–14. Важно подчеркнуть, что пирит слабо растворяется реактивом Мера–Джексона: данный образец только на ~4%. Таким образом, катализируя растворение пирита оксалатом, пирит при параллельной схеме слабо растворим дитионит-цитрат-бикарбонатом, что отражается в чрезмерно высоком значении критерия Швертмана: $K_{III} > 1$.

При высоком содержании сульфидов их влияние на критерий Швертмана может быть очень значительным, например, в сульфатнокислых почвах Восточной Финноскандии K_{III} достигает 3 (Красильников, Шоба, 1997). Тот же эффект может быть в некоторых торфяных почвах, где распространены сульфиды железа.

Растворимость минералов железа в лесных почвах

За рубежом реактив Тамма в темноте применяют не только для определения суммарного количества аморфных соединений железа в почвах, но и для решения других почвенных задач, когда количество Fe окс нетрудно интерпретировать. Выделим две такие задачи: характеристику степени восстановленности осадков и почв (Phillips at al., 1993) и определение растворимости минералов железа в почве.

Последнюю задачу решали на примере лесных почв. Методика состояла в оценке растворимости железистых минералов после их обработки реактивом Тамма на свету (Водяницкий, 2001). Исследовали почвы трех типов (табл. 11).

Дерново-карбонатную почву на морене отобрали из разреза в Череповецком р-не Вологодской обл. Изучали образцы из гор. А пах (0–10 см), АВ (20–30 см), В1 (31–52 см) и С1 (66–95 см).

Дерново-подзолистую почву на карбонатных пермских отложениях – из Карагайского р-на Пермской обл. Изучали образцы из гор. А пах (0–10 см), В1 (40–50 см) и ВС (100–120 см). Б у р у ю л е с н у ю п о ч в у н а к а р б о н а т н о й м о р е н е – и з

Таблица 11. Некоторые свойства лесных почв

Горизонт	Глубина, см	C орг, %	pH _{водн}	(Fe ₂ O ₃) вал, %	Минералы железа
Дерново-карбонатная почва					
А пах	0–20	1.9	6.1	3.8	Алюмогетит, гематит, магнетит
АВ	20–30	1.0	6.1	2.34	Не опр.
В1	31–52	0.20	6.1	3.57	Алюмогетит, гематит, магнетит

C1	66–85	0.12	6.3	6.00	»
Дерново-подзолистая почва					
A пах	0–10	1.1	5.6	7.5	Гематит, ферроксигит, алюмогетит, магнетит
B1	40–50	0.31	5.2	6.1	Гематит, гетит, магнетит
BC	100–120	0.20	6.4	8.9	Гетит, гематит, магнетит
Бурая лесная автоморфная почва					
A пах	0–10	2.0	7.0	7.5	Алюмогетит, протоферригидрит
Бурая лесная глееватая почва					
A пахg	0–10	2.0	8.0	6.1	Гематит, алюмогетит, магнетит
B1к	40–50	0.42	8.3	8.9	Гетит, гематит, магнетит
BCк	80–100	0.13	8.6	3.0	»

Примечание. Минералы железа приведены в порядке убывания содержания по данным аналитической просвечивающей электронной микроскопии. Когда в почве присутствуют и коллоидный алюмогетит, и игольчатый гетит, указан доминирующий тип гидроксида.

Зарасайского р-на Литвы. Исследовали образцы из двух разрезов. На возвышенности (разр. 5-К) образец автоморфной почвы отобран из гор. А пах (0–10 см). В низине (разр. 7-Т) образцы глееватой почвы отобраны из гор. А пахg (0–10 см), B1к (40–50 см) и BCк (80–100 см). Результаты исследований сведены в табл. 12.

В результате взаимодействия реактива с почвой возрастают как значения рН, так и *ре* вытяжки. Этот результат представляется важным.

Известно, что величины рН и *ре* для многих простых систем связаны между собой обратной функциональной связью. Это относится, например, к уравнениям, описывающим стабильность воды, или к уравнениям, описывающим способность иона Fe^{II} окисляться до Fe^{III} в присутствии гидроксид-ионов с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Кауричев, Орлов, 1982). Исходя из этого, можно было предположить обратную зависи-

Таблица 12. Физико-химические характеристики вытяжки Тамма и содержание оксалоторастворимого Fe окс и дитиониторастворимого Fe дит железа в почвах

Горизонт	рН	<i>ре</i>	ΔpH	$\Delta\text{ре}$	%		$\frac{\text{Fe окс}}{\text{Fe дит}}$
					Fe окс	Fe дит	
Реактив Тамма исходный	3.19	7.70			0.00		
Дерново-карбонатная почва							
A пах	3.45	8.50	0.26	0.80	0.35	2.39	0.15
AB	3.56	8.63	0.37	0.93	0.33	Не опр.	
B1	3.57	8.77	0.38	1.07	0.29	2.09	0.14
C1	3.61	8.94	0.42	1.24	0.35	1.88	0.19
Дерново-подзолистая почва							
A пах	3.59	9.00	0.40	1.30	0.85	1.71	0.50
B1	3.63	9.22	0.44	1.52	0.57	2.28	0.25
BC	3.50	9.53	0.31	1.83	0.20	3.13	0.06
Бурая лесная автоморфная почва							
A пах	3.44	8.55	0.25	0.85	0.95	2.85	0.33
Бурая лесная глееватая почва							
A пахg	3.52	8.90	0.33	1.20	0.73	2.85	0.26
B1g	3.60	9.34	0.41	1.64	0.17	2.00	0.08
BCк	3.53	8.67	0.34	0.97	0.13	1.00	0.13

мость между параметрами рН и *ре* в вытяжке Тамма. Но для них коэффициент корреляции оказался положительным, хотя и низким $r = 0.47$ и недостоверным при $P = 0.95$. Следовательно, данные параметры вытяжки достаточно независимы.

Существенными оказались различия в степени варьирования параметров, характеризующих кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства вытяжки. Коэффициент вариации рН почвенной вытяжки составляет $V = 1.8\%$, тогда как для величины *ре* вытяжки он вдвое выше: $V = 3.5\%$.

Существенно различны масштабы прироста этих параметров по сравнению с исходной вытяжкой. Величина рН вытяжки увеличивается незначительно: ΔpH колеблется от 0.25 до

0.44, составляя в среднем 0.35. В то же время редокс потенциал вытяжки возрастает сильнее: величина Δpe колеблется от 0.80 до 1.85, составляя в среднем 1.21.

Таблица 13. Оксалатная растворимость минералов железа по данным электронной микроскопии в различных почвах

Горизонт	Растворимость				
	гематита	гетита	гидрогетита	Al-гетита	Mn-фероксигита
Дерново-карбонатная					
B1	++	+	++		Нет
Дерново-подзолистая					
A пах	+++	Нет	++		–
B1	++	+++	+++		Нет
BC	+	++	++		»
Бурая лесная глееватая					
A пахg	++	Нет	+++		»

Примечание. Растворимость минерала: +++ – сильная, ++ – средняя, + – слабая, прочерк отсутствие растворимости, нет – минерал в почве отсутствует.

Из этих данных следует, что вытяжка Тамма является хорошим кислотно-основным буфером, эффективно компенсирующим влияние растворимых оснований в данных почвах, но плохим редокс буфером, не компенсирующим влияние почвенных окислителей. Между тем изменение редокс потенциала вытяжки может существенно влиять на степень растворимости минералов железа.

Обсудим влияние реактива Тамма на растворение минералов железа в почвах. Его мы оценивали качественно по изменению содержания минералов в почве по данным электронной микроскопии (табл. 13). Анализ даже ограниченного количества образцов почв показал очень пеструю картину растворимости минералов железа. Надо отметить важный факт, что растворимость частиц гематита в четырех из пяти изученных почв оценивается как высокая или средняя, хотя в изолированном состоянии гематит, как мы знаем, растворяется в ничтожной степени. Очевидно, что увеличение растворимости частиц гематита обусловлено влиянием почвенных компонентов. Учитывая отсутствие в изученных почвах сидерита, можно полагать, что повышенная растворимость частиц гематита в этих почвах определяется (хотя бы отчасти) влиянием магнетита.

Высокая и средняя растворимость коллоидного гидрогетита во всех пяти образцах почв вполне ожидаема, учитывая слабую упорядоченность и высокую дисперсность этих частиц. Ингибирующее влияние Al на растворение частиц алюмогетитов также прогнозируемо.

Необычно высокая стабильность к реактиву частиц фероксигита в образце из пахотного горизонта дерново-подзолистой почвы объясняется стабилизирующим влиянием Mn в составе фероксигита.

В настоящее время используют критерий $Fe_{окс} : Fe_{дт}$ как характеристику только доли аморфных или слабоокристаллизованных гидроксидов железа среди всех свободных соединений. Но наши данные показывают высокую растворимость оксалатом такого хорошо окристаллизованного минерала, как гематит. Следовательно, широко используемое отношение (критерий Швертмана) $Fe_{окс} : Fe_{дт}$ никак нельзя рассматривать как долю содержания «аморфных» соединений железа или даже как показатель гидроксидогенеза железа в почве.

Таким образом, растворимость минералов железа реактивом Тамма и, следовательно, количество $Fe_{окс}$ сильно зависят от редокс состояния почвы, наличия в ней $Fe(II)$ -минералов и от влияния лигандов органической и неорганической природы.

Поскольку реактив Тамма способен растворять как слабоупорядоченные гидроксиды железа, так и гематит, то использовать отношение $Fe_{окс} : Fe_{дт}$ как показатель гидроксидогенеза надо с большой осторожностью. Высокая величина критерия Швертмана может отражать не фактическую степень гидроксидогенеза железа, а только определенный редокс статус почвы, наличие в ней оксалатрастворимых органических веществ, присутствие таких $Fe(II)$ -минералов, как сидерит, магнетит, пирит, грин раст.

Низкая величина коэффициента вариации pH и высокая вариабельность pe указывают на различную буферность реактива Тамма по отношению к почвенным кислотам и основаниям с одной стороны, и к окислителям и восстановителям – с другой. По отношению к кислотно-

основным компонентам почвы реактив обладает высокой буферностью, что предотвращает значимое варьирование рН вытяжки после ее взаимодействия с почвами. Но по отношению к почвенным окислителям и восстановителям у реактива Тамма как слабого восстановителя буферность низкая. Это и приводит к значительным колебаниям величины *ре* вытяжки. Низкая буферность реактива к окислителям и восстановителям — одна из причин сильного варьирования экстрагирующей силы реактива Тамма по отношению к минералам железа в разных почвах.

Глава 4. ДЕЙСТВИЕ ДИТИОНИТСОДЕРЖАЩИХ РЕАКТИВОВ НА МИНЕРАЛЫ ЖЕЛЕЗА

Для растворения свободных соединений железа широко применяют дитионитсодержащие реактивы. В России распространение получила методика Мера–Джексона (Зонн, 1982; Воробьева, 1998). Обработка реактивом Мера–Джексона – дитионит-цитрат-бикарбонатом (ДЦБ) – дает величину Fe дит, которая интерпретируется как количество железа в составе всех свободных Fe св или несиликатных соединений (Зонн, 1982). Следовательно принято, что Fe дит = Fe св. В таком качестве содержание растворимых ДЦБ соединений железа широко используется в классификационных целях (Классификация почв..., 1997). Разница между содержанием валового и свободного железа рассматривается как количество силикатного железа в почве:

$$\text{Fe сил} = \text{Fe вал} - \text{Fe св} = \text{Fe вал} - \text{Fe дит}.$$

Несмотря на длительную историю использования этого реактива, детали его действия на растворение минералов в почвах до сих пор не ясны. В результате исследователи часто становятся в тупик при интерпретации результатов химического фракционирования соединений железа. Приведем один пример. Почвоведы иногда получают при параллельном анализе образцов, что содержание растворимого оксалатом железа по Тамму, оказывается выше, чем растворимого дитионитом по Мера–Джексону: т.е. Fe окс > Fe дит (Водяницкий, 1989; Walker, 1983), что абсурдно в рамках принятой парадигмы.

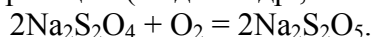
В этой главе мы рассматриваем проблему, связанную с определением количества свободных соединений железа в почвах: Fe св. Проблема состоит в том, что разные дитионитсодержащие реактивы извлекают Fe из состава минералов с различной селективностью. Так, ДЦБ в прописи Мера–Джексона, с одной стороны, не полностью растворяет крупные хорошо окристаллизованные частицы гематита и магнетита при их высоком содержании в почвах, создавая ситуацию, когда Fe св > Fe дит. С другой стороны, ДЦБ частично разрушает железосодержащие алюмосиликаты, создавая обратную ситуацию: Fe св < Fe дит.

Методику определения количества свободных соединений железа по Мера–Джексону в России применяют при анализе как российских, так и почв других стран. Иные методики в России распространения не получили. Между тем за рубежом помимо схемы Мера–Джексона применяют и другие, также основанные на использовании дитионита. Некоторые из них заслуживают внимания. Это относится, например, к методикам Дюшофура–Сушье (Duchaufour, Souchier, 1966) и Тейлора–Швертмана (Taylor, Schwertmann, 1974). Эти методы относятся к дитионит-оксалатным (ДО), поэтому железу, выделенному по этой методике, присвоим индекс Fe до.

Теория

Дитионитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, согласно современной химической номенклатуре, называется тетраоксодисульфат динатрия. Дитионит – сильный восстановитель, переводящий Fe^{3+} оксидов и гидроксидов в Fe^{2+} . Восстановление сопровождается увеличением радиуса иона с 0.060 нм у Fe^{3+} до 0.075 нм у Fe^{2+} .

В силу своей активности дитионит сохраняет состав только короткое время после изготовления: гарантийный срок хранения 6 мес. Фактически в наших лабораториях используют дитионит, хранящийся год, два и дольше. По истечении гарантийного срока возможно его окисление согласно реакции (Лидин и др., 1997):



В результате из соединения, в котором у атомов серы была степень окисленности +4 и +2, образуется пентаоксодисульфат, в котором оба атома серы находятся в степени окисленности +4. Это приводит к снижению реакционной способности окисленного дитионита.

Влияние температуры нагрева суспензии. В методике Мера–Джексона температура почвенной суспензии составляет 80°C. В методе Дюшофура–Сушье она ниже: 50°C. Дитионит при нагреве свыше 52°C разлагается согласно схеме (Лидин и др., 1997):

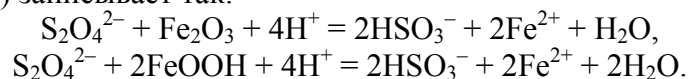


Учитывая это обстоятельство, некоторые авторы, например, Лавленд (Loveland, 1988), рекомендуют в схеме Мера–Джексона понизить температуру нагрева до 70°C. Окисленный дитионит разлагается при более высокой температуре – свыше 65°C. Реакция окисления протекает так (Лидин и др., 1997):



В результате образуется SO_2 – газ с запахом горящей серы, который почвоведы иногда чувствуют при проведении анализа по Мера–Джексону. Учитывая изложенное, при экстракции железа по Мера–Джексону желательнее понизить температуру нагрева суспензии до 70°C.

Влияние кислотности среды. Реакции восстановления дитионитом гематита и гетита Джепсон (Jepson, 1988) записывает так:

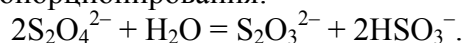


Для протекания этих реакций необходимы протоны: для восстановления 1 моль гематита или 2 молей гетита необходимо 4H^+ .

В рецептуре Мера–Джексона используется в качестве буфера раствор цитрат-бикарбоната, как считается, с величиной pH 7.3 (Loveland, 1988). Но оказывается, что это значение pH не соответствует действительности. По нашим данным у раствора цитрат-бикарбоната натрия pH 8.3, а по другим данным (Stucki et al., 1984) – pH 8.0. Только после внесения дитионита, образующего кислую среду, значение pH буферного раствора опускается до 7.3. Очевидно, до внесения дитионита воздействие буферного раствора с pH 8.0–8.3 может привести к щелочному гидролизу почвенных силикатов.

При обработке по Дюшофуру–Сушье почва попадает в кислую среду с pH 3.5. Такое воздействие допустимо не для всех алюмосиликатов, а только для наиболее стабильных, таких как каолинит. Кислая среда, создаваемая реактивом Дюшофура–Сушье, оправдана при обработке ферраллитных почв каолинитового состава, содержащих большое количество крупных хорошо окристаллизованных частиц оксидов железа, хотя не исключается растворение и других железосодержащих минералов в почве, что может исказить результаты анализа.

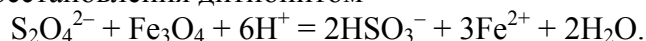
Диспропорционирование дитионита. Когда дитионит натрия вносят в водную суспензию почвы, происходит реакция диспропорционирования:



Скорость этой реакции сильно зависит от кислотности среды. При pH > 7 она идет медленно, при подкислении среды скорость реакции возрастает, и при pH 2 раствор дитионита с концентрацией 0.001 М при комнатной температуре полностью диспропорционирует за 1–2 мин. Исходя из необходимости сохранить реакционную способность дитионита, восстановление железа, казалось бы, следует проводить в щелочной среде, но она тормозит реакцию восстановления оксидов железа. Действительно, согласно уравнению Джепсона, при повышении значения pH скорость реакции восстановления оксидов железа уменьшается. Учитывая это обстоятельство, при очистке каолина от примесей оксидов железа технологи используют кислый раствор с pH 3, в который добавляют 2 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ на 1 кг каолина.

На том же принципе основана методика Дюшофура–Сушье, когда дитионит добавляют в кислый реактив Тамма с pH 3.5.

Растворимость магнетита Fe_3O_4 . Хорошо известно, что магнетит очень слабо растворяется ДЦБ. В то же время магнетит прекрасно растворим реактивом Тамма. Это обстоятельство служит иногда причиной того, что в некоторых почвах наблюдается неравенство: $\text{Fe дит} < \text{Fe окс}$. Чтобы понять причину слабой растворимости магнетита ДЦБ, запишем реакцию его восстановления дитионитом



Как видно, для восстановления 1 моля магнетита необходимо уже 6 протонов, т.е. больше, чем для восстановления 1 моля гематита (4H^+) или 1 моля гетита (2H^+). Очевидно, что дефицит протонов в цитрат-бикарбонатном буфере может служить причиной замедления реакции

восстановления магнетита. Но в кислой среде оксалата аммония такого препятствия для растворения магнетита нет.

Влияние соотношения реактив : (гидр)оксиды железа. Вернемся снова к реакции восстановления в редакции Джепсона. Как видно, для восстановления 1 моля гематита необходим 1 моль дитионита. В отечественных пособиях для схемы Мера–Джексона советуют использовать высокое массовое отношение дитионит : почва. С.В. Зонн (1982) рекомендует его в интервале от 0.5 до 0.25, Л.А. Воробьева (1998) – от 1 до 0.25. Исходя из этих величин, можно предположить, что с минералами железа реагирует явно избыточное количество дитионита: более, чем двухкратное, даже при содержании $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 30\%$.

Тем не менее, остаются сомнения в достаточной восстановительной способности реактива по отношению к минералам железа в прописи Мера–Джексона. В связи с этим С.В. Зонн (1982) и Л.А. Воробьева (1998) рекомендуют навеску почвы уменьшить, т.е. увеличить отношение реактив : почва для почв с высоким содержанием минералов железа. При этом уменьшается отношение $\text{Fe}^{2+} : L$, что должно положительно влиять на поддержание железа в растворенном состоянии. Значит, существенное влияние на результаты восстановления минералов железа должна иметь кратность обработки, что и подтверждается лабораторной практикой.

Второй вывод состоит в том, что эффективность обработки должна зависеть от содержания железистых минералов в почве, снижаясь при возрастании их количества. Это явление количественно почти не изучено. Попробуем его оценить.

Будем «дитионитовую» растворимость минералов $S_{\text{дит}}$ оценивать по величине отношения:

$$S_{\text{дит}} = 100 \cdot \text{Fe}_{\text{дит}} : \text{Fe}_{\text{вал.}}$$

В дальнейшем будем анализировать зависимость растворимости дитионитом от свойств минерала и его концентрации в образце.

Растворимость эталонных минералов железа

Действие реактива Мера–Джексона. В табл. 14 сведены данные о дитионитовой растворимости эталонных минералов. Эти результаты получены при одинаковых времени воздействия (30 мин) и температуре 80–85°C, но величины pH и E_H среды не контролировали, что снижает сопоставимость аналитических данных.

Таблица 14. Растворимость $S_{\text{дит}}$ минералов железа при 100% их содержании в образце реактивом Мера–Джексона

Минерал	$S_{\text{дит}}, \%$	Автор
Лепидокрокит γFeOOH	84	Зонн, 1982
Фероксигит δFeOOH	95	»
Гетит αFeOOH	88	»
Гематит $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	28–46	McKeague, Day, 1966
	30–32	Gamble, Daniels, 1972
	91	Зонн, 1982
	41–56	McKeague, Day, 1966
	$M = 14 (n = 2)$	Gamble, Daniels, 1972
Магнетит Fe_3O_4	90	Водяницкий (новые данные)
	$M = 4 (n = 15)$	Fine, Singer, 1989
	$M = 2 (n = 2)$	Gamble, Daniels, 1972
Железистый аллофан	99	McKeague, Day, 1966
Монтмориллонит	$M = 8 (n = 4)$	Stucki et al., 1984

Примечание: M – среднее арифметическое, n – число образцов.

Гидроксиды железа – лепидокрокит и фероксигит – сильно растворимы ДЦБ, $S_{\text{дит}} = 84–95\%$. Напротив, Fe(II)-минералы растворимы слабо: у магнетита $S_{\text{дит}} = 2–4\%$, также слабо растворимы и другие минералы, образующиеся в восстановительной обстановке: сидерит, пирит.

Есть значительное расхождение в величинах растворимости дитионитом минералов α -ряда: гетита и гематита. По данным Зонна (1982), эти минералы растворяются ДЦБ очень сильно: $S_{\text{дит}} = 88–91\%$. Но по данным МакКига и Дея (McKeague, Day, 1966), растворимость частиц гематита и гетита ниже. Она составляла 28% у более крупных частиц гетита $< 152 \text{ мкм}$

и увеличивалась до $S_{\text{дит}} = 46\%$ у мелких частиц гематита < 53 мкм. Растворимость частиц гематита составляла 41% у крупных частиц и 56% у мелких. У изученного нами образца тонкодисперсного гематита $S_{\text{дит}} = 90\%$. Очевидно, что растворимость реактивом Мера–Джексона гематита, гетита (как и у других минералов) существенно зависит от крупности частиц, степени упорядоченности структуры, состава изоморфных замещений.

Действие реактива Тейлора–Швертмана. В качестве реактива используется смесь дитионита с кислым оксалатом аммония с pH 5.5, обработка ведется при температуре 75°C в течение 30 мин (Taylor, Schwertmann, 1974). Эффективность этой обработки сравнивали с действием ДЦБ с pH 9 при температуре 75°C .

Анализировали железистые конкреции из желтоцветных и красноцветных почв, образовавшихся на базальте (Австралия). Конкреции содержали гематит и дефектный, частично окисленный магнетит. Отношение гематит : магнетит в конкрециях варьировало от 1.7 до 7.9. Валовое содержание железа в конкрециях очень высокое $\text{Fe}_{\text{вал}} = 51\text{--}61\%$.

Как видно из табл. 15, для всех образцов конкреций выход железа в раствор увеличился после обработки дитионит-оксалатом (ДО) по сравнению с обработкой ДЦБ, увеличение составило $14\text{--}25\%$.

Таблица 15. Удаление железа (%) путем различных химических обработок железистых конкреций, выделенных из австралийских почв (Taylor, Schwertmann, 1974)

Почва	Гематит / магнетит	Fe вал	Fe дит	Fe до
		%		
Красная	1.7	58.2	11.4	25.9
»	7.9	60.8	11.0	36.2
Желтая	4.0	51.0	20.4	41.5

Таблица 16. Содержание железа (%) в илах красноцветных почв, экстрагируемое дитионит-цитрат-бикарбонатом и дитионит-оксалатом (Бальеста и др., 1987)

Почва	Горизонт	Fe вал	Fe дит	Fe до
Лювисоль	B	5.40	3.16	3.54
»	Bt	2.76	1.07	1.43
Буряя	BC	2.67	0.85	1.03
»	Bt	1.88	1.14	1.37
Планосоль	Bt	4.93	2.97	3.44

Действие реактива Дюшофура–Сушье. Основу рецептуры представляет реактив Тамма – кислый оксалат аммония. В него добавляют дитионит натрия при температуре почвенной суспензии 50°C . Суспензию периодически перемешивают в течение 30 мин. Массовое отношение дитионит: почва = 1. Повторность обработки двукратная.

Р.Х. Бальеста с соавт. (1987) сравнивали выход железа под действием ДЦБ по Мера–Джексона ($\text{Fe}_{\text{дит}}$) с выходом железа при воздействии ДО по Дюшофуру–Сушье ($\text{Fe}_{\text{до}}$) на минералы железа в илистой фракции красноцветных почв Испании. Результаты анализа илов, выделенных из почв, приведены в табл. 16.

Хотя в илах концентрируются тонкие частицы гематита, все же они не полностью растворяются ДЦБ. Об этом говорит, прежде всего, неравенство $\text{Fe}_{\text{до}} > \text{Fe}_{\text{дит}}$. Важную информацию дает корреляционный анализ зависимости между экстрагируемым железом и индексом красноцветности RR для 14 илов. Как известно, красный оттенок почве придает гематит, а желтый – гетит. Установлено, что коэффициент корреляции между индексом красноцветности RR илистой фракции и количеством $\text{Fe}_{\text{дит}}$, экстрагируемым ДЦБ, был невысоким ($r = 0.57$) и недостоверным. В то же время коэффициент корреляции между индексом красноцветности RR и количеством $\text{Fe}_{\text{до}}$, экстрагируемым ДО, гораздо выше ($r = 0.82$) и достоверен при вероятности 95 %. Этот корреляционный анализ показывает, что ДО полнее растворяет частицы гематита в красноцветных почвах, чем ДЦБ.

Аналогичный результат получили французские почвоведы (Jeanroy et al., 1986). Методом мессбауэровской спектроскопии они установили, что в образце ферраллитной почвы из иллювиального горизонта ДЦБ растворяет только кристаллиты алюмогетита, хотя и довольно крупные (10–25 нм). Но частицы гематита и магнетита с размером кристаллитов ~ 10 нм ДЦБ

не растворяет. Иные данные были получены при использовании ДО, в результате чего растворимость частиц гематита и магнетита достигла 80%.

Таким образом, при анализе гематит- и магнетитсодержащих почв дитионит-оксалатная обработка предпочтительнее. Она показала свое преимущество перед ДЦБ на ферраллитных почвах.

Действие реактивов на железосодержащие алюмосиликаты

При воздействии дитионитовых реактивов на Fe-алюмосиликаты наблюдаются два эффекта. В начальной стадии Fe^{3+} в решетке алюмосиликатов восстанавливается, и структура деформируется. В дальнейшем структура наименее стабильных алюмосиликатов разрушается, и Fe поступает в раствор.

Обработка модельных алюмосиликатов. Глинистые минералы реагируют на ДЦБ в разной степени. Наиболее чувствительны аллофаны. По данным МакКига и Дея (McKeague, Day, 1966), аллофан, содержащий 14.7% железа, в результате обработки ДЦБ потерял 99% Fe. Чувствительны к обработке ДЦБ смектиты. Главный результат действия ДЦБ на образец монтмориллонита состоит в восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} в октаэдрических позициях (Cardile et al., 1987). Если у исходного монтмориллонита доля Fe^{2+} составляла только 5% от валового железа, то после дитионитовой обработки она возросла до 41%. Отмечены серьезные изменения в характере мессбауэровского спектра. На нем увеличилась ширина дублета как для Fe^{2+} , так и для Fe^{3+} , что свидетельствует о снижении упорядоченности минерала (рис. 15).

Дитионитовая обработка нонтронита не повлияла на восстановление железа, но деструктивное действие она все же оказала. У октаэдрического Fe^{3+} ширина дублета увеличилась, что говорит о разупорядоченности частиц нонтронита. Таким образом, ДЦБ значительно деформирует структуру железосодержащих смектитов (Cardile et al., 1987).

Заметное воздействие оказала дитионитовая обработка на бентонит из штата Вайоминг, США (Ericsson et al., 1984). По данным мессбауэровской спектроскопии, в бентоните не выявлено каких-либо частиц (гидр)оксидов железа даже при очень сильном охлаждении – до 6 К. В результате дитионит расходовался только на восстановление железа в составе бентонита. Под влиянием воздействия ДЦБ отношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ в бентоните увеличилось с 0.43 до 1.13 при однократной обработке.

Интенсивно растворяется дитионитом ожелезненный каолинит (Fysh et al., 1983). В исходном состоянии 98% Fe входило в состав каолинита, а оставшиеся 2% Fe – в состав гематита. После обработки ДЦБ суммарная ожелезненность системы снизилась. При этом произошло характерное перераспределение железа между минералами: в каолините доля Fe уменьшилась до 96%, а доля его в составе гематита возросла до 4%. Таким образом, дитионитовая растворимость железосодержащего каолинита выше, чем гематита.

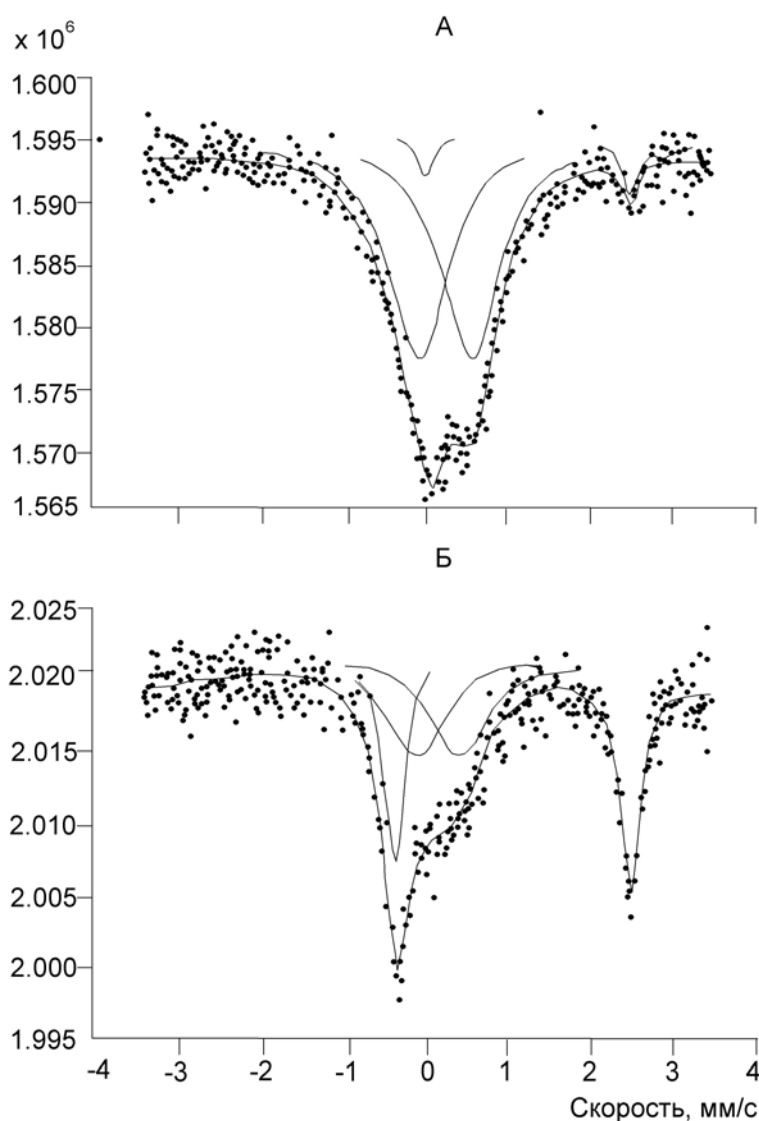


Рис. 15. Мессбауровские спектры исходного (А) и обработанного дитионит-цитрат-бикарбонатом (Б) монтмориллонита при температуре 293 К (Cardile et al., 1987).

Обработка почв. Мессбауровская спектроскопия показывает, что во многих автоморфных почвах основная часть железа находится в высшей степени окисленности (III). Доля Fe^{2+} от валового железа невелика. Так, в коричневых почвах Алазанской долины доля Fe^{2+} от валового количества колеблется от 8 до 18%. В дерново-подзолистой почве на красноцветных отложениях Южного Урала доля Fe^{2+} от валового составляет 5–12% (Бабанин и др., 1995). При этом в илистой фракции доля Fe^{2+} ниже, чем в нерасчлененной почве. Так, в образце дерново-подзолистой почвы из гор. А1А2 доля Fe^{2+} составляет 12% от валового железа, но она снижается вдвое в илистой фракции. Очевидно, такое уменьшение доли Fe^{2+} (подтвержденное многократно на автоморфных почвах) обусловлено тонкими размерами частиц алюмосиликатов в илистой фракции, благодаря чему Fe^{2+} становится неустойчивым к окислению. В песчано-пылевой фракции, где частицы алюмосиликатов более крупные, окисление Fe^{2+} в автоморфной почве затрудняется, в результате чего и доля Fe^{2+} сохраняется более высокой, чем в илистой фракции.

Воздействие ДЦБ резко увеличивает количество Fe^{2+} . Изучение подзолистой поверхностно-глееватой почвы на моренном суглинке (Ленинградская обл.) дало следующие результаты. Однократная обработка ДЦБ почвы из гор. В1 повысила долю Fe^{2+} с 14 до 25%. Еще существеннее был эффект восстановления железа при обработке илистой фракции. Однократная обработка данным реактивом ила, выделенного из почвы (гор. ВС), увеличила долю Fe^{2+} от 6 до 22%, а трехкратная обработка – до 31% (Белозерский и др., 1978). Таким

образом, обработка дитионитом ведет к особенно сильному восстановлению Fe^{3+} в решетке силикатов в илстой фракции, где в исходном состоянии доля Fe^{3+} была высокой.

О высокой растворимости алюмосиликатов в составе песчаных почв говорят данные Толчельникова и Гурова (1985), полученные при анализе торфянистого иллювиально-аллювиально-гумусового глеевого подзола. Обработка почвы реактивом Мера–Джексона привела к удалению небольшого количества железа: $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}} = 0.10\text{--}0.47\%$. Одновременно было извлечено гораздо больше алюминия: $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{дит}} = 1.64\text{--}5.37\%$. Величина отношения Fe дит : Al дит в этих почвах низкая (0.03 до 0.40). Алюмосиликаты хорошо растворяются ДЦБ, потому что их мало в песчаной почве.

Итак, заметное восстановление дитионитом железа и связанная с ним деструкция Fe(III) -алюмосиликатов происходят не во всех почвах, а только в тех, где соблюдаются следующие условия. Во-первых, когда в почве Fe(III) -алюмосиликаты представлены неустойчивыми минералами, а минералы железа – устойчивыми разновидностями (гематитом, магнетитом). Во-вторых, необходимо определенное соотношение в содержании минералов разного класса: когда в почве (гидр)оксидов железа мало, а Fe(III) -алюмосиликатов много. В такой почве на растворение (гидр)оксидов железа расходуется мало дитионита, а весь его остаток участвует в восстановлении железа алюмосиликатов.

Зависимость растворимости железосодержащих минералов от их концентрации в образце

Все дитионитсодержащие реактивы включают органические лиганды L , призванные сохранять Fe^{2+} в растворе, исключая реакцию гидролиза и осаждение в форме гидроксида. В методике Мера–Джексона для этой цели применяют цитрат-ионы, которые образуют лиганды в виде $[(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO})_3]^{3-}$ или $[(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO})_2]^{2-}$. Константа устойчивости K_1 комплексов Fe^{2+} с первым типом цитрата $\lg K_1 = 4.4$, а со вторым типом цитрата – $\lg K_1 = 2.1$ при низкой ионной силе раствора 0–0.1 (Лурье, 1979).

В методике Дюшофура–Сушье применяют оксалат-ионы, образующие лиганды в виде $(\text{COO})_2^{2-}$. Константа устойчивости K_1 комплекса Fe^{2+} с этим лигандом составляет $\lg K_1 = 3.0$ при ионной силе раствора 0.5 (Лурье, 1979).

Отношение $\text{Fe}^{2+}:L$ влияет на устойчивость комплексов. Известно, что при постоянном содержании в растворе лигандов с ростом концентрации металла образуются сначала биядерные Fe_2L , а затем и полиядерные Fe_nL комплексы. Они отличаются меньшей устойчивостью, чем мооядерные $\text{Fe}L$ комплексы (Дятлова и др., 1988). Следовательно, при высоком содержании минералов железа в почве органические лиганды формируют менее стабильные комплексы, чем при низком их содержании. Это может снизить эффективность реактивов при обработке почв с высоким содержанием минералов железа.

Рассмотрим действие двух дитионитсодержащих реактивов на эталонные минералы железа (гематит и магнетит), а также действие одного из них – реактива Мера–Джексона – на минералы железа в почвах.

Действие реактива Мера–Джексона на отдельные минералы железа. Наши данные по растворимости ДЦБ частиц гематита и магнетита в зависимости от их концентрации в образце приведены в табл. 17.

У анализируемых частиц гематита размеры тонкие: < 50 мкм, а размеры доменов по данным мессбауэровской спектроскопии, 10–50 нм. Эти частицы гематита растворяются ДЦБ полностью: S дит = 95–100%.

Таблица 17. Растворимость реактивом Мера–Джексона гематита и магнетита (S дит) и величины рН вытяжки в зависимости от концентрации минералов

Свойства и состав концентратов минералов						
Показатель	Концентрация минералов (С мин), %					
	2	5	10	20	30	50
Гематит						
S дит	97	98	100	100	96	95
pH	6.59	6.65	6.78	Не опр.		
Магнетит						
S дит	14	11	10	»		

pH	6.50	6.46	6.60	»
----	------	------	------	---

Частицы магнетита растворяются гораздо хуже: $S_{\text{дит}} = 10\text{--}14\%$. Этот результат согласуется с данными Файна (Fine et al., 1989) и Гембела и Дениелса (Gamble, Daniels, 1972) о слабом влиянии ДЦБ на растворимость частиц магнетита, которая составляла всего $S_{\text{дит}} = 2\text{--}4\%$. В то же время магнетит хорошо растворим в различных минеральных кислотах. Возможно, что растворению магнетита в реактиве Мера–Джексона препятствует дефицит H^+ . Наблюдается обратная зависимость между величинами растворимости $S_{\text{дит}}$ магнетита и его концентрацией $C_{\text{мин}}$.

Действие реактива Дюшофура–Сушье на отдельные минералы железа. Ниже приведены наши данные о растворимости магнетита ДО по методу Дюшофура–Сушье.

Концентрация магнетита, $C_{\text{мин}}$, %: 2 5 10

Растворимость магнетита, $S_{\text{до}}$, %: 71 57 47

При использовании этого реактива магнетит растворялся гораздо сильнее ($S_{\text{до}} = 47\text{--}71\%$), чем при воздействии реактивом Мера–Джексона ($S_{\text{дит}} = 10\text{--}14\%$). Возможная причина высокой растворимости магнетита состоит в кислой реакции реактива Дюшофура–Сушье. Между растворимостью частиц магнетита $S_{\text{до}}$ и их концентрацией в образце $C_{\text{мин}}$ наблюдается обратная зависимость. Увеличение содержания в образце магнетита $C_{\text{мин}}$ приводит к снижению его растворимости $S_{\text{до}}$. Таким образом, прослеживается влияние концентрационного эффекта. Посмотрим, проявляется ли он при анализе почв.

Действие реактива Мера–Джексона на почвы. Мы анализировали данные почвоведов, комплексно изучавших минералы железа в почвах как химическим методом – с помощью реактива Мера–Джексона, так и физическим – с помощью мессбауэровской спектроскопии. Используя эти данные, подсчитали величины дитионитовой растворимости минералов $S_{\text{дит}}$ и выявили характер ее зависимости от концентрации минералов железа $C_{\text{мин}}$ в почве.

Бигхем с соавт. (Bigham et al, 1978) изучали ульгисоли Северной Каролины, США, и оксисоли Бразилии, в которых содержится от 7 до 14% гетита и гематита. Их растворимость ДЦБ была очень высокой: $S_{\text{дит}} = 90\text{--}99\%$. Какой-либо определенной зависимости $S_{\text{дит}}$ от содержания минералов в почве $C_{\text{мин}}$ не обнаружено, что объясняется почти предельной растворимостью оксидов железа в этих почвах. Такая же картина наблюдается в наших опытах с тонкодисперсным гематитом.

Обратная зависимость $S_{\text{дит}} = f(C_{\text{мин}})$ наблюдается при детальном анализе бурых почв северо-западной экваториальной Африки (Мали), в которых присутствуют гетит и гематит (исходные данные Бабанина с соавт., 1995). Мы установили, что зависимость усредненной растворимости $S_{\text{дит}}$ оксидов железа от их концентрации $C_{\text{мин}}$ аппроксимируется прямой в двойных логарифмических координатах (рис. 16). Уравнение прямой имеет вид:

$$\ln S_{\text{дит}} = 4.02 - 0.77 \cdot \ln C_{\text{мин}}.$$

Экстраполируя уравнение, получаем, что полная растворимость оксидов железа, т.е. $S_{\text{дит}} = 100\%$, достигается при

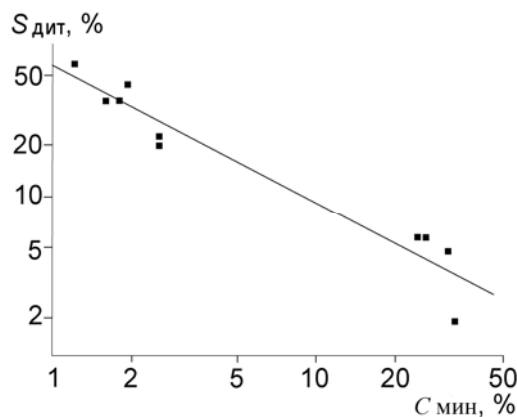


Рис. 16. Зависимость средней дитионитовой растворимости $S_{\text{дит}}$ минералов железа от их содержания $C_{\text{мин}}$ в бурых тропических почвах (Бабанин и др., 1995).

$C_{\min} \cong 0.5\%$. Только при очень низкой концентрации минералов железа (гематита + гетита) в бурой тропической почве можно было установить достоверное их количество методом Мера–Джексона.

Таким образом, в тех почвах, где растворимость оксидов железа стремится к 100% (ультисоли Северной Каролины и оксисоли Бразилии), зависимость S дит от содержания оксидов $C_{\min}$ отсутствует. Но в тех почвах, где растворимость оксидов железа низкая (как в бурых тропических почвах Мали), четко проявляется обратная зависимость S дит от концентрации оксидов в почве, т.е. действие концентрационного эффекта.

Границы применимости реактива Мера–Джексона

При использовании реактива Мера–Джексона, возможны две ошибки в оценке степени оксидогенеза: первая занижает оксидогенез железа в почвах с высоким содержанием гематита, вторая, наоборот, завышает оксидогенез в почвах с высоким содержанием илистых частиц. В настоящее время мы располагаем документальными доказательствами только о занижении оксидогенеза.

Сведем воедино литературные данные по почвам, где отмечен заниженный оксидогенез железа. Почвы, в которых определение свободных соединений железа с помощью реактива Мера–Джексона неприемлемо, выявлялись при контроле растворимости минералогическими и химическими методами (табл. 18).

В табл. 18 попали ферраллитные почвы, содержащие большое количество крупных хорошо упорядоченных частиц гематита и магнетита. Такой состав минералов формируется в красноземах Западной Грузии на элювии базальта, в желтоцветных и красноцветных почвах Австралии на базальте, бурых почвах на железистых кирасах и аллювии в Мали и бурых тяжелосуглинистых почвах на базальте и вулканичес-

Таблица 18. Типы, подтипы и роды почв, для которых реактив Мера–Джексона занижает содержание свободных соединений железа

Тип / подтип / род почв	Почвообразующие породы	Страна, регион	Источник
Красноземы	Элювий андезито-базальта	Западная Грузия	Бабанин и др., 1995
Желтоцветные и красноцветные	Элювий базальта	Австралия	Taylor, Schwertmann, 1974
Ферраллитные темно-бурые	Железистые кирасы; аллювий	Мали	Бабанин и др., 1995
Ферраллитные бурые	Базальт; вулканические породы	Южный Вьетнам	Зыонг Хоанг Бик, 1999
Бурые псевдоглеевые	Песчаники	Южная Африка, Наталь	Schwertmann, Fitzpatrick, 1977
Лювисоли (терра rossa), планосоли	Известняки	Центральная Испания	Бальеста и др., 1987
Аллювиальные	Аллювий гранита	США, Калифорния	Walker, 1983
Сульфатнокислые	Морена, содержащая пирротин	США, Огайо	Rhoton et al., 1981
Андосоли	Вулканические породы	Россия, Карельский перешеек	Красильников, Шоба, 1997
Торфяные	—	Северо-восточная Япония	Shoji, Fujiwara, 1984
		США, Мериленд	Griffin et al., 1989

ческих породах южного Вьетнама, что предопределяет слабую эффективность реактива Мера–Джексона. При классификации этих почв появляется противоречие между низким молекулярным отношением илистой фракции $SiO_2 : R_2O_3 < 2$, что дает основание отнести эти почвы к ферраллитным, и низким отношением $Fe_{\text{дит}} : Fe_{\text{вал}} < 0.5$, что препятствует этому.

Одной из причин такого противоречия является низкая эффективность ДЦБ по экстрагированию Fe из данных почвах.

Требуется осторожность при анализе почв, содержащих включения цементированных корочек. К таким почвам относятся, в частности, бурые псевдо-глееватые (Schwertmann, Fitzpatrick, 1977). В иллювиальных горизонтах этих почв образуются прочные темно-бурые корочки, содержащие лепидокрокит и Al-гетит с низкой степенью замещения: 1–12 моль % Al. Если лепидокрокит хорошо растворим ДЦБ, то низкозамещенный Al-гетит отличается большей устойчивостью к действию ДЦБ, чем чистый гетит. В результате до 30% гидроксидов железа не растворяются данным реактивом. В группу риска попадают и андосоли или, по Российской классификации, вулканические почвы. В них высокое содержание магнетита является правилом. К чему это приводит, показывают исследования аллофановых и неаллофановых андосолов на северо-востоке Японии, выполненные Шоджи и Фудживара (Shoji, Fujiwara, 1984). В среднем для 28 образцов андосолов получено отношение Fe окс : Fe дит, равное 1.2.

Аллювиальные почвы также попадают в группу риска, и следует проявлять осторожность при использовании реактива Мера–Джексона при их анализе. Аллювий, поступающий с гор, часто содержит включения магнетита, который плохо растворяется ДЦБ. О присутствии магнетита в аллювиальных почвах говорит их высокая магнитная восприимчивость χ . По данным Балабко (1991), χ аллювия в пойме р. Обь, поступающего с предгорных районов Алтая, достигает высокого уровня – $800 \cdot 10^{-6}$. В результате концентрация магнетита может достигать значений, при которых его влияние на эффективность реактива Мера–Джексона в аллювиальных почвах становится существенным. О такой ситуации сообщают Ротон с соавт. (Rhoton et al., 1981), изучавшие аллювиальные почвы в пойме р. Майями в Огайо, США. Другой пример – аллювиальные почвы в долине р. Мерсед в Калифорнии, США (Walker, 1983). Изучая возраст этих почв, Волкер столкнулась с тем, что магнетит вносит существенный вклад как в растворимость оксалатом минералов железа (повышая ее), так и в растворимость дитионитом (понижая ее).

Плохо растворяются ДЦБ сульфиды железа (II). К сульфидсодержащим относятся, прежде всего, почвы маршей и мангров. Следует отметить также минеральные почвы, образующиеся на сульфидсодержащих отложениях. Сульфиды присутствуют в почвах тундры, где их окисление протекает относительно медленно. Красильников и Шоба (1997) обнаружили, что в таежной железистой сульфатнокислой почве в Карелии высокое валовое содержание $SO_3 = 1.1–4.4 \%$ и очень низкое значение $pH_{сол} = 2.5–2.9$. В этой почве отношение Fe окс : Fe дит достигает 1.3–3.6, что указывает на ошибку при определении свободных соединений железа с использованием ДЦБ.

Большинство перечисленных почв характеризуется высоким содержанием минералов железа, притом, что значительная часть их представлена частицами крупного размера с хорошей упорядоченностью структуры. Эти свойства частиц благоприятствуют развитию концентрационного эффекта, снижающего эффективность обработки почвы дитионитом.

РАЗДЕЛ 2. УЧАСТИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНОМ ОГЛЕЕНИИ ПОЧВ

Переувлажнение минеральных почв приводит к разнообразным последствиям: меняется облик горизонта и ухудшаются многие его свойства. Наиболее изучен деградационный процесс оглеения. Оглеенные почвы очень широко распространены в гумидных ландшафтах. Глеесоли по распространенности занимают 7-е место в мире среди других типов почв, а их площадь достигает около 8 млн. км² (Мировая коррелятивная база..., 2007).

Морфологически близкие холодные тона почвенного горизонта могут иметь разную минералогическую природу. В одних почвах сизый цвет определяется тоном глинистых минералов, лишенных красно-бурых пленок (гидр)оксидов железа. В других красно-бурые (гидр)оксиды железа и другие частицы покрыты сизой пленкой Fe(II)-соединений. В третьих оливковый (зеленоватый) тон образовался за счет ферритизации – включения Fe²⁺ в решетку слоистых силикатов в условиях переменного редокс режима. И, наконец, холодный тон может быть естественным цветом зеленоцветных почвообразующих пород; такие горизонты иногда ошибочно принимают за оглеенные. Мы рассматриваем только химию и минералогию гидроморфизма, а литогенную природу холодного тона почв оставляем в стороне.

Многие особенности морфологии переувлажненного горизонта можно объяснить различным соотношением между редуктогенезом и оксидогенезом железа. Поэтому уделим внимание редуктогенезу и последующему оксидогенезу Fe в переувлажненных почвах.

В Российской классификации (Классификации и диагностика..., 2004) редуктоморфные почвы выделены на высоком уровне отделов, включая отделы «Глеевых» и «Гидрометаморфических почв». Это кажется вполне оправданным в связи с особыми свойствами гидроморфных горизонтов.

На современном этапе развития почвоведения большое внимание уделяется особенностям почвообразующих пород, на которых происходит формирование и развитие почв. В новой классификации почв России (Классификация и диагностика..., 2004) ветви петрографо-минералогического потенциала учитывают состав преобладающих минералов. Различаются карбонатные, гипсоносные, силикатные: сиаллитные смектитовые, сиаллитные смешанослойные, стекловидные и другие ветви. Между тем качественный состав (гидр)оксидов железа может также существенно влиять на способность субстрата к трансформации в процессе выветривания и почвообразования. Например, наличие гематита иногда приводит к ослаблению элювиальных процессов в лесной зоне европейской части России (Водяницкий, 2003; Лесовая, 2006). Следует учитывать «оксидно-железистую матрицу», влияющую на почвообразовательные процессы, в которых активно участвует железо: рубефикацию, брюнификацию, альфегумусовую миграцию и, особенно, оглеение (Водяницкий, Шишов, 2004).

Изучению процесса оглеения посвящена обширная литература (Зайдельман, 1991; 1992; 1998; 2004; Водяницкий, 2008а). В целом, оглеение понимают как биохимический процесс редукции Fe и других элементов под воздействием органического вещества и биоты. Механизмы, формирующие оглеение, разделим на две группы:

1. Восстановление железа без удаления или с частичным удалением из профиля, часто с образованием неустойчивых соединений двухвалентного железа (грин раст), имеющих зеленоватый оттенок. Такие горизонты визуальнo воспринимаются зеленоватыми, сизыми, голубоватыми, сероватыми.

Данный механизм, описанный А.А. Роде и И.П. Герасимовым, не предусматривает обязательного удаления редуцированного железа из горизонта, и в наибольшей степени реализуется при застойном режиме на переувлажненных грунтовыми водами почвах.

2. Элювиально- и сегрегационно-глеевые процессы. Восстановление железа *in situ*, увеличение его подвижности, удаление из морфона/горизонта/профиля при промывном режиме влажности. Серая, сизая окраска обусловлена цветом минералов, лишенных пленок (гидр)оксидов железа. Этот механизм вписывается в расширенное «элювиальное» понимание термина «глей» Г.Н. Высоцким и Ф.Р. Зайдельманом.

В Международной базе почвенных данных (World reference..., 1998) в качестве основного процесса, определяющего сизый тон оглеенного горизонта, рассматривается редукция гидроксидов железа: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, что определяет значение парциального давления водорода в почвенном растворе $p\text{H} < 19$. Это соответствует первому механизму оглеения и не отменяет второго.

По нашему мнению, в формировании «глей», глеевой окраски почв могут участвовать все перечисленные механизмы. Однако для реализации любого из них необходимо, чтобы в почве присутствовал объект трансформации – (гидр)оксиды железа. Для почв Европы, при исследовании которых и сформировалось предложенное Г.Н. Высоцким понятие «глей», это условие казалось само собой разумеющимся и до сих пор специально нигде не оговаривалось.

Но во многих областях мира «оксидно-железистая матрица» существенно иная, например, в почвах и почвообразующих породах северо-востока Евразии. Здесь содержание оксидов железа в субстрате мало, что влияет на специфику процесса оглеения. Поэтому в местных криогидроморфных почвах идентифицировать почвообразовательный процесс оглеения по сизому холодному тону горизонта надо с большой осторожностью. В этих почвах высока вероятность сохранения сизого цвета от материнской породы. В таких условиях возможна редукция $\text{Fe}(\text{III})$ в решетке филлосиликатов при несущественном изменении цвета субстрата.

Таким образом, природа конкретного сизого горизонта может быть различной. Горизонты можно определить как: 1) глей (актуальный или унаследованный), образовавшийся в результате редукции (гидр)оксидов железа; 2) глей, где «холодный» тон слабо усилился в результате редукции $\text{Fe}(\text{III})$ в решетке филлосиликатов; 3) восстановленную материнскую породу, унаследовавшую «холодный» тон.

Чтобы достаточно серьезно решать вопросы диагностики переувлажненных почв надо обсудить ряд теоретических вопросов. Поскольку многие диагностические критерии переувлажненных почв основаны на превращениях железа, то неизбежно рассмотрение основных вопросов химии и минералогии Fe. Среди них важнейшее место занимает редукция $\text{Fe}(\text{III})$, а также оксидогенез железа в переувлажненных почвах.

Рассмотрим два различных проявления переувлажнения: оглеение как редукцию (гидр)оксидов железа в почвах с развитым исходным оксидогенезом и как редукцию $\text{Fe}(\text{III})$ -силикатов, сопровождающуюся их обезжелезнением и распадом, что характерно для почв с неразвитым исходным оксидогенезом. Для этого необходимо различать почвы с развитым оксидогенезом Fe и с неразвитым: редукция $\text{Fe}(\text{III})$ в них идет за счет разных источников. В почвах с развитым оксидогенезом редуцируются именно (гидр)оксиды Fe, что сильно меняет морфологию почв. Как раз на таких почвах начал изучение глеегенеза Г.Н. Высоцкий. Но переувлажнение приводит также к редукции $\text{Fe}(\text{III})$ в тяжелых почвах с неразвитым оксидогенезом, где возможна редукция $\text{Fe}(\text{III})$ в решетке филлосиликатов. Такая редукция $\text{Fe}(\text{III})$ мало сказывается на морфологии почвы, и ее приходится изучать другими методами анализа.

Глава 5. ПРЕВРАЩЕНИЕ (ГИДР)ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ОГЛЕЕНИИ ПОЧВ С РАЗВИТЫМ ОКСИДОГЕНЕЗОМ

Основные черты глеегенеза

Глеегенез вызывает изменение различных свойств почв, часто в неблагоприятную сторону. Савич с соавт. (1999) перечисляют 16 факторов, неблагоприятных для плодородия оглеенных почв. Объединив некоторые из них, а другие исключив, получаем девять основных факторов.

1. Ухудшается газовый режим почв: снижается содержание кислорода. Повышается содержание углекислого газа, сероводорода.

2. Снижается значение показателя парциального давления водорода rH .

3. Появляются токсические неорганические и органические соединения; накапливаются до токсического уровня соединения Fe, Mn и Al.

4. Появляется избыточная щелочность.

5. Увеличиваются дисперсность почв, липкость, твердость; ухудшается структура.

6. Теряется гумус, оставшийся становится более фульватным.

7. Ухудшается водопроницаемость почвы.

8. Увеличивается количество восстановленных веществ и буферность по отношению к окислению.

9. Возрастает емкость катионного обмена.

Таким образом, радикально меняются различные свойства почв. Некоторые из этих изменений служат критерием оглеения почв, например, снижение показателя парциального давления водорода rH , что зафиксировано в Международной базе почвенных данных (World reference..., 1998). На практике пока разработано и апробировано слишком мало критериев, это – большое упущение, поскольку гидроморфизм имеет разную природу и требует различных показателей для выявления всех его форм.

Диагностика и классификация переувлажненных минеральных почв традиционно связана с химией и минералогией железа, поскольку именно соединения этого элемента определяют цветовые особенности оглеенных горизонтов (Водяницкий, 2008а). Так, редукция (гидр)оксидов Fe(III) приводит к их растворению, что изменяет теплые тона автоморфных горизонтов на сизые холодные тона оглеенных.

Но не все изменения состояния Fe, приводят к серьезным морфологическим последствиям. Недавно минералоги установили важную особенность: микробиологическая редукция захватывает также и Fe(III) в структуре слоистых силикатов, хотя это и мало отражается на цвете горизонта.

Хорошо известно, что во многих лесных почвах редукция Fe(III) происходит только в отдельные периоды, чаще всего весной после таяния снега или осенью в период сильных дождей (Кауричев, Орлов, 1982). Летом редокс режим лесных и степных почв характеризуется высокими значениями показателя парциального давления водорода rH , отражая протекание окислительных процессов, в том числе синтеза гидроксидов Fe. Обратимость редокс реакций во многих почвах гумидного ландшафта отмечали Кауричев и Орлов (1982), а в поймах рек степной зоны – Корнблум (1978). В окислительный период возможно окисление Fe(III) и значительное изменение морфологии огленного горизонта. Тип новообразованных гидроксидов Fe не случаен и может служить основой для дифференциации глеевых горизонтов.

Место Fe(III)-редукции среди процессов с акцептированием электронов

Протекание тех или иных редокс реакций характеризуется величиной редокс потенциала E_H . Каждой равновесной редокс реакции отвечает критическое значение E_H крит. Для расчета величины E_H крит пользуются уравнением Нернста (Кауричев, Орлов, 1982):

$$E_H = E^0 + \theta \lg [Ox] : [Red],$$

где E_H , E^0 – измеряемый и стандартный редокс потенциалы данной системы, θ – температурный коэффициент, Ox и Red – активность окислителей и восстановителей в системе.

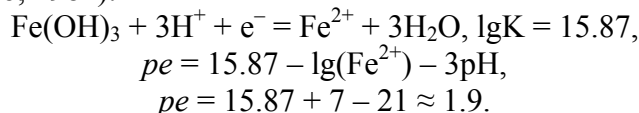
Основные химические элементы, участвующие в редокс реакциях в почвенных растворах – C, Fe, Mn, N, O и S. Теоретически найдена определенная последовательность в восстановлении этих элементов.

В термодинамических расчетах редокс потенциал E_H выражают через активность электронов pe . Показатель парциального давления водорода rH рассчитывают так (World reference..., 1998):

$$rH = 2 (pe + pH).$$

Г. Спозито (1984) делит почвы разной восстановленности по величине pe почвенного раствора при pH 7. У окисленных почв $7 < pe < 13.5$; у умеренно восстановленных $2 < pe < 7$; у восстановленных $-2 < pe < 2$; у сильно восстановленных $-6.8 < pe < -2$.

Расчет активности электронов в реакциях восстановления разных элементов позволяет получить критические значения $pe_{крит}$. При pH 7 сначала восстанавливается O_2 до H_2O ($pe_{крит} = 12.8$), затем NO^- до NH^+ ($pe_{крит} = 5.4$), затем MnO_2 до Mn^{2+} ($pe_{крит} = 3.2$), затем $Fe(OH)_3$ до Fe^{2+} ($pe_{крит} = 1.9$) и, наконец, SO_4^{2-} до S^{2+} ($pe_{крит} = -5.3$). Значение $pe_{крит} = 1.9$ получено на основе реакции восстановления гидроксида железа при pH 7 и при концентрации Fe^{2+} в растворе 10^{-7} М (Спозито, 1984):



В полном согласии с классической термодинамикой в глубоких водонасыщенных отложениях установлена строгая зональность восстановительных процессов (рис. 17). Зона редукции $Fe(III)$ наиболее обширна и располагается по оси E_H (pe) ниже зоны нитрат- и $Mn(IV)$ -редукции, но выше зон сульфат-редукции и метаногенеза (Ponnamperuma, 1972; Lovley, 2001). Можно сказать, что редукция $Fe(III)$ – основной процесс терминального (конечного) акцептора электронов в анаэробных условиях в минеральных почвах. Процессы сульфатредукции и метаногенеза характерны для болотных почв. Последовательность химической дифференциации редокс процессов в основном согласуется с их биологической дифференциацией (Lovley, 2001). Так, кислород в аэробных условиях ингибирует действие разных бактерий-анаэробов. Нитраты в переувлажненных условиях ингибируют редукцию $Fe(III)$, но не $Mn(IV)$. Поэтому на схеме (рис. 17) области редукции нитрата и $Mn(IV)$ объединены в одну общую. В то же время области редукции $Mn(IV)$ и $Fe(III)$ разделены как в пространстве, так и во времени. Со своей стороны $Fe(III)$ ингибирует процессы сульфатредукции и образования метана.

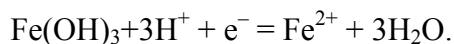
Важнейшее отличие схемы (рис. 17) от условий переувлажненных почв состоит в том, что в них зоны разделены не столько пространственно, сколько во времени. Временная стадийность редокс процессов четко прослеживается при



Рис. 17. Идеализированное распределение зон с разными процессами терминального акцептирования электронов в водонасыщенных отложениях (Lovley, 2002).

изучении динамики E_H в модельных опытах с переувлажненными почвами, а также при режимных наблюдениях в поле.

В генетическом и экологическом отношении важно отделять актуально оглеенные горизонты, где развиваются в настоящее время редуccionные процессы, от тех горизонтов, где редукция Fe(III) завершилась, и сизый тон отражает наличие унаследованного глея. Ясно, что только по морфологии эти горизонты трудно различать. Поэтому привлекают физико-химические показатели, например, полевое определение парциального давления водорода gH в почвенном растворе. Согласно Международной базе почвенных данных, глеесоли выделяются по условию $gH < 19$ (World reference..., 1998). Это значение получено теоретически для реакции:



Очевидно, условие $gH < 19$ пригодно только для выявления актуального глея. В сухой период, когда редукция Fe(OH)₃ прекращается, значения gH превышают 19.

Потеря (гидр)оксидов Fe в обезжелезненном глее

Именно этот распространенный тип оглеения подробно описан Г.Н. Высоцким (1962). В статье "Глей" он определил глеегенез как процесс «раскисления окиси железа, превращению ее в соединения закиси и затем вынос водой, т.е. выщелачивание» (с. 88). При этом подчеркивается, что оглеение развивается за счет растворения «... буро-желтых, желто-бурых и тому подобно окрашенных окисью железа глин, суглинков и супесей...» (с. 87-88). Таким образом, данная форма глея развивается только в почвах с исходно развитым оксидогенезом железа.

Зайдельман (1992) характеризует «... глееобразование как почвообразовательный процесс, протекающий в анаэробных условиях при обязательном участии гетеротрофной микрофлоры и наличии органического вещества в условиях постоянного или периодического обводнения отдельных горизонтов или всего профиля. Глееобразование сопровождается переходом окисных соединений в закисные и несбалансированным выносом железа» (с. 12). В этих формулировках подчеркивается ведущая роль процесса обезжелезнения. Но поскольку форма оглеения в виде обезжелезнения не единственная, то для данного деферритизированного глея дадим особый индекс Gdf.

В Международной базе почвенных данных (World reference..., 1998) обезжелезненный глей не выделен. В обезжелезненном глее минимальное значение отрицательного логарифма парциального давления водорода $gH_{мин}$ может сильно превышать критическое (19) благодаря тому, что биологически доступное Fe(III) вынесено из горизонта.

Подчеркнем, что обезжелезненный глей образуется при промывном режиме влажности. Доказательств этому много. Например, в модельном опыте, когда отмечена значительная потеря свободного Fe (наряду с преобладанием потери силикатного Fe) при промывном режиме, который способствует выносу Fe(II) как продукту реакции и редукции все новых Fe(III)-содержащих частиц (Зайдельман, 1992).

Обезжелезненный глей, как видно из определения (Высоцкий, 1962), отличается потерей преимущественно несиликатного железа. В результате в профиле переувлажненной почвы отмечается минимум свободного Fe. Четкая последовательность потери свободного Fe₂O₃ обнаружена в хроноряду полейдеров, используемых под рис в почвах на однородных материнских породах в Японии (Bреeman, 1988). Эти почвы подвержены оглеению за счет сезонного колебания влажности, причем редукция Fe(III) развивается в поверхностном слое почвы. Как видно из рис. 18, за период 300 лет потеря свободного Fe в верхней 20 см толще возростала строго последовательно. Это один из примеров, где потеря свободного Fe отражает обезжелезнение оглеенной почвы.

Но на многих объектах использовать потерю свободного железа в качестве количественного показателя оглеения не удастся, хотя такие попытки предпринимаются. Например,

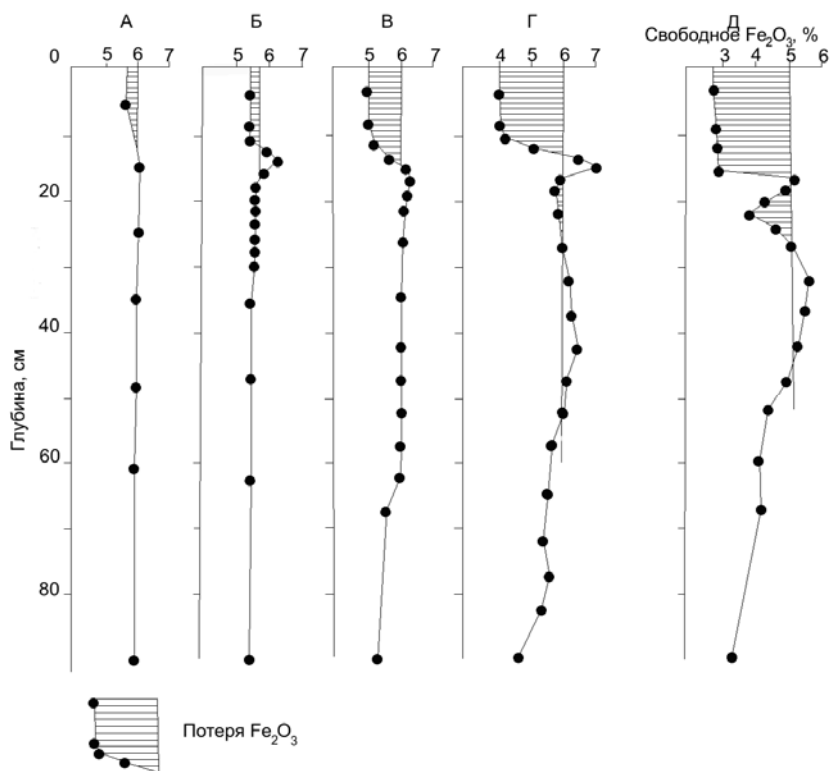


Рис. 18. Профильное распределение свободного (Fe_2O_3) дит в хроноряду (А – 8 лет, Б – 43 года, Г – 240 лет, Д – 300 лет) рисовых почв Японии (Вгеман, 1988).

предложен показатель – «степень оглеения», основанный на уменьшении содержания свободного железа в илистой фракции оглеенного горизонта по сравнению с породой (Зайдельман, 1991; 1992). Использование этого показателя дало странные результаты. Степень оглеения у неоглеенных дерново-подзолистых почв на ленточных глинах (23) оказалась выше, чем у глубокооглеенных дерново-подзолистых почв на лёссовидных суглинках и глинах (19) (Зайдельман, 1991). Приведем другой пример неэффективности показателя. Применяют показатель «степень оглеения» и для характеристики обезжелезнения илистой фракции кутан, покрывающих поверхность трещин в дерново-подзолистых почвах (Зайдельман, 1991). В этом случае можно получить бессмысленное, отрицательное значение степени оглеения, которое маскируют значением 0. Такие странные результаты получены из-за игнорирования потери силикатного железа при оглеении почв. Не говоря о том, что показатель степени оглеения, зависящий от содержания Fe дит в породе, пригоден только для почв, сформировавшихся на вполне однородном материале.

Детальный анализ модельных опытов того же автора показывает совсем другую картину: преимущественную потерю силикатного железа (об этом подробнее будет сказано ниже). Поскольку слабоупорядоченные слоистые силикаты служат источником доступного Fe(III) для железоредуцирующих бактерий, то неудивительно обезжелезнение и даже полный распад некоторых глинистых минералов. Потеря (гидр)оксидов железа представляет собой хотя и морфологически самое яркое, но не исчерпывающее следствие редукции Fe(III) в оглеенных горизонтах.

Поскольку железо является макроэлементом с переменной валентностью, не удивительно, что ему уделяют большое внимание как диагностическому критерию гидроморфизма. Из макроэлементов, кроме Fe, способностью менять степень окисленности обладает Mn. Железо и марганец в разной степени чувствительны к снижению E_h ; MnO_2 редуцируется при более высоком значении редокс потенциала, чем FeOOH . Естественно использовать их отношение для характеристики редокс режима почв. На этом основано диагностическое значение отношения Fe : Mn, разработанное Зайдельманом.

Другие критерии оглеения используют различие в соотношении форм соединений железа. Это относится к критериям Швертмана и новому, предложенному автором. Последние критерии основаны на использовании двух вытяжек: оксалатной по Тамму и дитионитной по

Мера–Джексона. При этом для подсчета критерия Швертмана используют параллельную схему анализа, при которой каждую экстракцию Fe выполняют из отдельной навески. Напротив, критерий гидроморфизма Водяницкого основан на последовательной схеме, когда из одной навески сперва извлекают Fe оксалатом, а затем – дитионитом. Критерий Зайдельмана основан на изучении химического состава Fe-Mn ортштейнов. Рассмотрим достоинства и недостатки каждого из критериев.

Критерий Зайдельмана

Железо-марганцевые ортштейны давно привлекают внимание как показатели оглеения почв. Установлена определенная приуроченность содержания ортштейнов к географии ландшафтов. Известно, что ортштейны характеризуют не столько степень заболоченности, сколько контрастность редокс режима в почве. Действительно, согласно Македонову (1966), железо-марганцевые ортштейны служат индикаторами определенной ландшафтной зоны, а именно лесной зоны умеренного пояса, особенно ее таежной подзоны. Напротив, в степных почвах такие конкреции образуются гораздо реже. Накопление ортштейнов связано с переменными редокс условиями. В период снижения E_H железо редуцируется до Fe(II), а при иссушении окисляется до Fe(III), которое гидролизует до FeOOH. Марганец редуцируется до Mn(II), а в период иссушения окисляется до MnO₂. Таким образом, для образования ортштейнов необходимы выраженные восстановительный и окислительный периоды. Если один из них развивается слабо, то в почвах Fe-Mn ортштейнов мало или вовсе нет.

Это условие подтверждается географическими исследованиями. В степных почвах накопление конкреций лимитируется слабовыраженным восстановительным периодом. В лесных почвах тяжелого гранулометрического состава содержание ортштейнов достигает максимального уровня – до 20% от массы почвы. В тундре образование конкреций лимитируется недостаточно выраженным окислительным периодом (Македонов, 1966). Следовательно, в широтном направлении количество ортштейнов изменяется экстремальным образом. Так же меняется содержание ортштейнов в пределах геохимических катен, пересекающих почвы разной степени заболоченности.

Но данное правило справедливо при условии достаточного ресурса доступного Fe(III) в почвах: образование ортштейнов требует источника Fe(III). Обычно это требование соблюдается, и на него не обращают внимание. Но в некоторых лесных почвах ожидаемого развития образования конкреций нет. Это относится, в частности, к аллювиальным полугидроморфным почвам в лесной зоне Предуралья, где содержание конкреций не превышает 0.1–0.3%. Причиной может быть дефицит Fe(III) в этих почвах, наилки которых содержат повышенное содержание Fe(II)-минералов, унаследованных от коренных пород.

Образование Fe-Mn ортштейнов необходимо изучать в зависимости от биохимических условий среды, способствующих образованию конкреций. Содержание органического углерода представляет собой, хотя и простую, но важную характеристику, способную отражать биохимические условия формирования конкреций (Водяницкий, Сивцов, 2004).

Рассмотрим состав конкреций на основе литературных данных. Используем данные о Fe-Mn ортштейнах, изученных Ципановой (1984) в тундровой почве, Виттом (1985) – в глеевой северо-таежной, Полтевой и Соколовой (1967) – в подзолистой среднетаежной, Росликовой (1996) – в подбелах, Оглезневым (1968) – в гидроморфных дерново-подзолистых и Дегтяревой (1990) – в пойменной почвах. Сведения об океанических конкрециях взяты из статьи Александровой и Скорняковой (1994).

Вся выборка включает океанические конкреции ($n = 10$) и крупные (> 1 мм) почвенные ортштейны ($n = 31$). Построена зависимость отношения Fe : Mn от содержания С орг. Результаты корреляционного анализа показывают прямую достоверную связь между отношением Fe : Mn и С орг: $r = 0.87$ и $P = 0.999$ (рис. 19).

Обобщая полученные результаты, можно предположить, что влияние органического вещества на отношение Fe:Mn проявляется на разных стадиях развития ортштейнов как при формировании, так и созревании. На начальном этапе формирования ортштейнов имеет значение способность органических лигандов, в первую очередь фульвокислот (ФК),

образовывать комплексы разной прочности с металлами: более прочные с Fe(II), чем с Mn(II) (Линник, Набиванец, 1986).

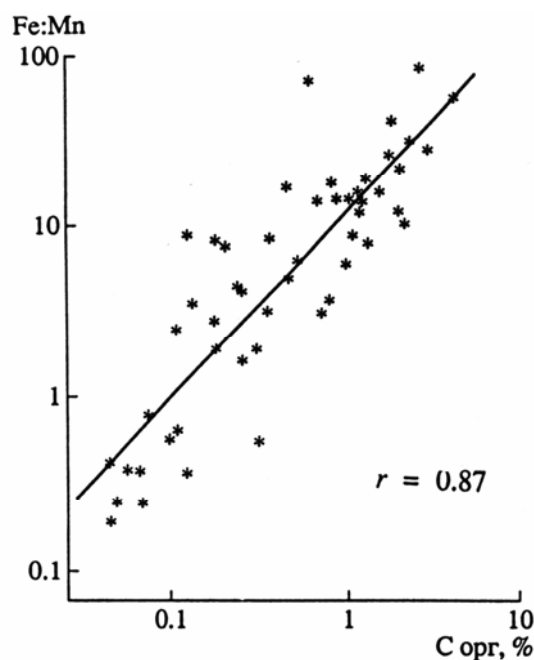


Рис. 19. Статистическая зависимость отношения Fe : Mn от содержания органического углерода в крупных (>1 мм) почвенных ортштейнах и океанических конкрециях.

За счет этого механизма в почвенном растворе заметная доля Fe(II) представлена комплексами Fe(II)-ФК, окисление которых приводит к образованию гидроксидов железа в составе ортштейнов. Но при одном и том же значении pH накопление оксидов марганца через фазу распада Mn(II)-ФК происходит в меньшей степени. Таким образом, рост отношения Fe : Mn при увеличении содержания C орг может отражать активное участие органических лигандов в образовании гидроксидов железа и слабое – оксидов марганца на начальном этапе образования конкреций.

На следующем этапе органическое вещество ортштейна (во многом это микробная масса) окисляется. Легкоокисляемое органическое вещество выступает сильным восстановителем для Mn(IV) и слабым – для Fe(III) (Линник, Набиванец, 1986). Влияние биохимического фактора на восстановление оксидов Mn(IV) гораздо заметнее, чем на гидроксидов Fe(III). При высоком содержании органического вещества Mn(IV) восстанавливается, и доля оксидов марганца заметно сокращается, что ведет к увеличению отношения Fe : Mn в ортштейнах.

Из прямой зависимости (Fe : Mn) от C орг следует, что отношение Fe : Mn, используемое для оценки степени заболоченности почв, не является самостоятельным показателем, а само зависит от содержания органического вещества в ортштейнах.

Для характеристики гидроморфизма почв можно использовать минеральный состав ортштейнов, поскольку доминирующий тип гидроксидов железа в них может быть различным. По типу основного гидроксида железа ортштейны подразделяются на «гетитовые» и «фероксигитовые». Образование гетита – процесс, развивающийся во времени – идет за счет старения неустойчивых биогенных гидроксидов: в первую очередь фероксигита. Таким образом, молодые ортштейны имеют преимущественно фероксигитовый состав и характеризуют актуальное оглеение. Более старые – гетитовые ортштейны отражают унаследованное оглеение.

Критерий Зайдельмана – это отношение Fe:Mn, полученное на основе экстракции этих элементов из ортштейнов с помощью 1 н. раствора серной кислоты (Зайдельман, 2004). Его широко используется в России. Кондрашкин (1990) доказал, что для оценки степени

гидроморфности подзолистых почв можно применять содержание Fe и Mn в вытяжках Тамма или Мера–Джексона.

При использовании критерия Зайделямана следует иметь в виду, что при кислотной обработке ортштейнов Fe и Mn извлекаются из состава (гидр)оксидов и тем самым отражают соотношение между гидроксидами Fe и оксидами Mn, в составе конкреций. Таким образом, отношение Fe : Mn характеризует не только восстановительный этап в жизни почвы, но и окислительный, поскольку именно при увеличении E_H образуются (гидр)оксиды Fe и Mn. В этой двойственности состоит недостаток отношения Fe : Mn как показателя заболоченности почв.

Величина отношения Fe : Mn в железо-марганцевых ортштейнах не во всех почвах отражает степень заболоченности. Отношение не характеризует степень заболачивания почв на карбонатных породах (Зайдельман, Никифорова, 2001). Росликова (1996) применила критерий Fe : Mn к разнообразным новообразованиям: ортзандам, роренштейнам, бобовой руде, округлым ортштейнам, которые характерны для тех или иных ландшафтов юга Дальнего Востока. В результате получено, что показатель заболоченности варьирует очень значительно. В подзолистых незаболоченных почвах он составляет 40–93; торфянисто-подзолистых – 300–400; лугово-аллювиальных почвах – 1470–4780; лесных подбелах – 3–9; лугово-глеевых – 214; луговых подбелах – 20–25, в их осушенных вариантах – 10–16. Особенно бросается в глаза необычно высокие значения отношения Fe : Mn в новообразованиях лугово-аллювиальных почв (1470–4780).

Попробуем разобраться в этой аномалии. Максимальные значения получены при анализе роренштейнов, образовавшихся вокруг корней растений или деревьев. В них содержание марганца ниже предела обнаружения и, строго говоря, отношение Fe : Mn обращается в ∞ . Очевидно, что крайне обедненные Mn роренштейны, образуются иным путем, чем круглые и эллипсовидные Fe-Mn конкреции. Образование последних, используемых в качестве критерия заболоченности (по Зайдельману), связано с переменными редокс условиями. В период снижения E_H образуются подвижные формы Fe(II) и Mn(II), а в период увеличения E_H эти элементы формируют обогащенные гидроксидами железа и оксидами марганца округлые Fe-Mn конкреции. Совсем иначе образуются роренштейны. Эти железистые трубочки формируются в восстановительных условиях вокруг корней, выделяющих в процессе роста органические кислоты (щавелевую и др.), которые растворяют минералы, содержащие железо и марганец. При этом образуются прочный оксалат Fe(II) и непрочный оксалат Mn(II). В результате ожелезненные роренштейны практически лишены Mn. Таким образом, роренштейны формируются в восстановительной среде во многом за счет прочных органических комплексов с Fe, а не исключительно за счет переменных редокс процессов, ответственных за образование Fe-Mn конкреций. Поэтому химический состав роренштейнов сильно отличается от состава ортштейнов.

Разница в генезисе конкреций отражается в различных геохимических ассоциациях. Приведем пример. В аллювиальных почвах г. Пермь образуются роренштейны, а в почвах подзолистого ряда на древнеаллювиальных отложениях (в 30 км к северо-западу от города) – ортштейны. Корреляционный анализ показал, что геохимические ассоциации элементов в этих конкрециях различны. В ортштейнах с железом достоверно ассоциированы As и P, а с марганцем – Pb. В роренштейнах выявлена только одна ассоциация: железа с Ni. Сказанное говорит о том, что роренштейны, как конкреции особого генезиса, нельзя использовать для количественной характеристики заболачивания почв (Fe : Mn) в одном ряду с ортштейнами.

Другие достоинства и недостатки критерия Зайделямана подробно описаны в монографии Савича с соавт. (1999). Неудобство критерия состоит в том, что пределы его варьирования очень широки и зависят от региональных особенностей почв, что затрудняет составление единой группировки почв по степени оглеения. Этот недостаток критерия – неопределенность варьирования – легко устранить, слегка модифицировав формулу. Для этого достаточно использовать отношение $Fe : (Fe + Mn)$. В таком виде критерий обретает строгие границы от 0 до 1, что позволяет проградуйровать почвы по величине этого отношения.

Отметим в заключение еще одно важное обстоятельство. Состав ортштейнов в пределах одного генетического горизонта сильно варьирует. Так, в дерново-подзолистых почвах отдельные гранулометрические фракции содержат разное количество Fe и Mn, экстрагируемого раствором серной кислоты (Жевелева, 1987). Различия в содержании Fe достигают 1, а Mn – 0.1%. Максимум Fe обнаруживается в самых мелких ортштейнах (1–2 мм), а Mn – в самых крупных (>3 мм). В результате отношение Fe : Mn изменяется: оно выше в мелких ортштейнах, чем в крупных. Химический состав ортштейнов зависит также от степени их магнитности. Из ортштейнов с высокой магнитной восприимчивостью переходит в вытяжку Тамма больше Fe, благодаря чему отношение Fe : Mn больше у сильномагнитных ортштейнов, чем у слабомагнитных (Пухов, 2002).

Таким образом, для классификации оглеения ортштейны мало пригодны в силу гетерогенности их состава как химического, так и минералогического. Усредненное определение отношения (Fe : Mn) не отражает всего разнообразия сложной системы, компоненты которой (ортштейны) отражают пространственно-временное варьирование гидротермических и биохимических условий переувлажненной почвы.

Критерий Швертмана

Критерий Швертмана – это отношение оксалаторастворимого железа к дитиониторастворимому при параллельной схеме экстракции: $K_{III} = \text{Fe окс} : \text{Fe дит(парал)}$ (Schwertmann 1988). Интерпретация форм соединений железа, начиная с работ Зонна (1982), находится под влиянием парадигмы об аддитивности параллельных вытяжек. Считается, что более слабый экстрагент – реактив Тамма – растворяет аморфные и слабоокристаллизованные соединения, составляющие часть от всех свободных, дитиониторастворимых соединений Fe дит, т.е. Fe окс – это часть Fe дит. Соответственно, сильноокристаллизованные соединения, определяют из разности: Fe дит – Fe окс. На основе описанной парадигмы интерпретируется и критерий Швертмана: $K_{III} = \text{Fe окс} : \text{Fe дит} < 1$.

Критерий Швертмана рекомендуют использовать во всем мире как критерий гидроморфизма почв (World reference..., 1994). Но чувствительность его к переувлажнению почв объясняют по-разному.

Сам Швертман (Schwertmann 1988; Schwertmann et al., 1986; Schwertmann, Taylor, 1989) не рассматривает данное отношение как критерий гидроморфизма, вероятно, потому, что оно отражает степень оглеения не во всех почвах. Действительно, критерий Швертмана остается низким для обезжелезненного или унаследованного глея.

Для почв со слабо выраженным оксидогенезом, где содержание (гидр)оксидов железа небольшое, или они вообще отсутствуют, а количество дисперсных и разупорядоченных Fe-филлосиликатов, напротив, значительно, сама идея критерия Швертмана как показателя аморфности свободных соединений Fe теряет смысл. Из таких почв оба реактива растворяют, главным образом, железо из состава филлосиликатов; упрощенно можно сказать, что Fe(II)-филлосиликаты растворяются реактивом Тамма, а Fe(III)-филлосиликаты – реактивом Мера–Джексона. Формальное применение к этим почвам какого-либо критерия, основанного на экстракции железа, будет отражать в основном соотношение между растворимыми Fe(II)- и Fe(III)-филлосиликатами.

Высокие значения этого критерия, характерные для оглеенных почв, увеличением доли аморфных соединений объяснить нельзя. Микробиологи (Munch, Ottow, 1980; Roden, Zachara, 1996; Zachara et al., 1998) доказали, что в закрытой системе в первую очередь редуцируются как раз аморфные соединения Fe(III). Следовательно, доля рентгеноаморфных гидроксидов железа снижается, что приводит к относительному накоплению в оглеенных почвах устойчивых кристаллических соединений Fe(III). Этот установленный микробиологами факт четко подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии (Бабанин и др., 1995; Favre et al., 2002). Согласно им по мере развития переувлажнения средние размеры кристаллов (и степень кристалличности) гидроксидов железа в мелкозем и конкрециях увеличиваются. Такая закономерность прослеживается в почвах разных регионов Русской равнины.

Очевидно, должна быть другая причина увеличения отношения $\text{Fe окс} : \text{Fe дит}$ в оглеенных горизонтах. Настоящая причина кроется в высокой чувствительности оксалата аммония к новообразованному Fe(II) , которое каталитически ускоряет растворение Fe(III) -(гидр)оксидов, о чем говорилось выше. Этим же объясняется нарушение условия $\text{Fe окс} : \text{Fe дит} \leq 1$, когда явно фиксируется неаддитивность вытяжек Тамма и Мера–Джексона. Она ярко проявляется, если в почве много Fe(II) в составе магнетита, сидерита или Fe(II) -силикатов. Эти минералы могут настолько завышать экстрагирующую способность реактива Тамма, что она превышает эффективность реактива Мера–Джексона. Следовательно, интерпретация повышенных значений K_{III} в переувлажненных почвах неоднозначна.

Критерий Водяницкого

Недостаток параллельной схемы экстракции Fe состоит в том, что иногда содержание сильноокристаллизованных соединений, определяемых по разнице ($\text{Fe дит} - \text{Fe окс}$) обращается в отрицательную величину. Это, впрочем, общий недостаток параллельного фракционирования. Он также проявляется при химическом фракционировании гумуса (Орлов и др., 2005). ЗаклЮчить в жесткие рамки значение химического критерия гидроморфизма можно путем перехода от параллельной (традиционной) к последовательной экстракции Fe . Но примеров последовательной экстракции соединений железа из почв в литературе практически нет.

Поэтому мы изучали содержание Fe окс и Fe дит при последовательной схеме экстракции, когда вначале определяли содержание оксалаторастворимого железа Fe окс , а затем из остатка почвы экстрагировали Fe дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера–Джексоу, обозначим это железо $\text{Fe дит}_{(\text{посл})}$. После этого сравнивали эффективность двух схем экстракции путем подсчета разницы:

$$\Delta\text{Fe} = \text{Fe дит}_{(\text{парал})} - [(\text{Fe окс} + \text{Fe дит}_{(\text{посл})})].$$

В случае соблюдения аддитивности вытяжек должно соблюдаться примерное равенство действия двух схем и $\Delta\text{Fe} \sim 0$. Примем, что небольшие отклонения от равенства $\Delta\text{Fe} = \pm 0.1\%$ обусловлены неизбежными ошибками эксперимента, но более значительные отклонения уже вызваны принципиальными причинами. Таких причин две: новообразование Fe -оксалатов и каталитическое влияние Fe(II) -минералов. При новообразовании труднорастворимых Fe -оксалатов в ходе обработки реактивом Тамма будет наблюдаться неравенство $\Delta\text{Fe} > 0.1\%$, а в случае каталитического влияния Fe(II) -минералов – $\Delta\text{Fe} < -0.1\%$.

Эксперименты проводили на почвах из Пермского и Ставропольского краев. Кроме того, исследовали аллювиальные почвы в пределах г. Пермь, а также новообразования, выделенные из этих почв.

Ожидаемое примерное равенство экстракций, т.е. $\Delta\text{Fe} = \pm 0.1\%$, наблюдается редко. Чаще отмечается тот или иной дисбаланс. Он различен в лесных и степных почвах.

Из лесных почв Предуралья при последовательной схеме после обработки оксалатом аммония реактив Мера–Джексона извлекает сравнительно мало железа. В результате для большинства образцов наблюдается неравенство: $\Delta\text{Fe} = \text{Fe дит}_{(\text{парал})} - [\text{Fe окс} + \text{Fe дит}_{(\text{посл})}] > 0$. Особенно велик дисбаланс в нижних горизонтах, включая материнскую породу, где величина ΔFe достигает почти 0.8% .

Вероятная причина положительного дисбаланса в почвах Предуралья на красноцветных отложениях – образование в ходе экстракции железа реактивом Тамма осадка Fe(II) -оксалата. Гипотеза об образовании оксалатов металлов согласуется с экспериментами (Scheinost et al., 2002). Следовательно, есть основание полагать, что положительная величина ΔFe характеризует снижение эффективности реактива Тамма: в остатке почвы сохраняются не полностью растворимые дитионитом новообразованные соединения, вероятно, оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, получается следующая картина. При последовательной схеме экстракции уменьшение величины Fe окс частично компенсируется заниженным значением Fe дит в силу

неполного растворения дитионитом новообразованного Fe(II)-оксалата. В результате компенсации ошибок экстракции новый критерий оглеения, основанный на последовательной схеме экстракции, даст более правдоподобный результат, чем критерий Швертмана.

Отрицательный баланс Fe отмечен в аллювиальных почвах г. Пермь; он достигает –5 и даже –7 % в роренштейнах. Это говорит о высокой доле Fe(II) в роренштейнах. В предуральских почвах подзолистого ряда отрицательный баланс Fe также преобладает. В ортштейнах переувлажненных почв дисбаланс достигает почти –3%, что говорит о значительном количестве Fe(II).

Причиной отрицательного баланса Fe может быть влияние Fe(II)-минералов, служащих катализатором при растворении Fe(III)-минералов реактивом Тамма. Действительно, по данным мессбауэровской спектроскопии, в аллювиальной почве в пойме р. Ласьва выявлен глауконит – сложный алюмосиликат, в котором Mg обычно замещен на Fe²⁺. В наилке этой почвы доля Fe(II) в глауконите составляет 8% от валового содержания Fe. В аллювиальных почвах других малых рек г. Пермь источником Fe(II) служит литогенный хлорит. За его счет содержание Fe(II) в наилке достигает 20, а в мелкоземе гумусового горизонта – до 12% от валового количества Fe.

В степных почвах Ставрополя ситуация более сложная. В слитизированном черноземе на возвышенности преобладают положительные значения ΔFe, достигающие 0.34% на глубине 150–170 см. Напротив, в почвах на склоне и в западине доминирует отрицательный баланс железа. Он также может быть связан с каталитическим влиянием Fe(II)-минералов в оксалатной вытяжке. Действительно, такие Fe(II)-минералы, как пирит FeS₂ и сидерит FeCO₃, выявлены в тонкой и средней пылевой фракциях данных почв. Как показано выше, несмотря на слабую растворимость сидерита FeCO₃, поступление Fe²⁺ в раствор Тамма многократно усиливает растворение гематита.

Выявить влияние всех факторов, определяющих причину дисбаланса в содержании железа в почвах разного генезиса, не возможно. Это исключает внесение поправки в величину Fe окс. Но для целей группировки важно, чтобы изменение диагностического показателя не выходило за жесткие рамки, например, от 0 до 1. Поэтому предлагается новый критерий гидроморфизма, для которого будем использовать результаты химического фракционирования железа по последовательной схеме (Водяницкий, 2007). Новый критерий гидроморфизма (критерий Водяницкого, K_В), отражающий долю оксалаторастворимых соединений железа от суммы всех свободных, выражается так:

$$K_B = \text{Fe окс} : [\text{Fe окс} + \text{Fe дит}_{(\text{посл})}].$$

Критерий по своей структуре не способен выйти за рамки от 0 до 1. Он представляет собой долю аморфных и слабокристаллизованных Fe(III)-(гидр)оксидов и растворимых Fe(II)-соединений от всех (гидр)оксидов Fe(III) + Fe(II)-минералов. Последние включают (гидр)оксиды (магнетит, грин раст), сульфиды (пирит), карбонаты (сидерит), алюмосиликаты (глауконит и др.). Предложена шкала градации гидроморфизма почв на основании нового критерия гидроморфизма K_В. Гидроморфизм отсутствует при K_В = 0.00–0.15, слабый при K_В = 0.15–0.30, средний при K_В = 0.30–0.45, сильный при K_В = 0.45–0.60 и очень сильный K_В = 0.60–1.0.

В лесных почвах Предуралья на красноцветных отложениях в целом значения критерия Водяницкого немного выше критерия Швертмана. Чтобы сравнить эффективность критериев Швертмана и нового, сопоставим их значения с цветом почв, выраженным в системе CIE-L*a*b*. Степень красноты почв характеризуется содержанием условного красного пигмента Нем усл, значения которого варьируют от 0 в оглеенных до 1.0–1.1 % в красных метаморфических иллювиальных горизонтах. Химические критерии гидроморфизма должны быть связаны с краснотой почвы обратной зависимостью. Следовательно, между величиной критерия гидроморфизма и Нем усл должна быть обратная связь. Проверим согласие двух критериев с цветом почв.

В аллювиальных почвах Предуралья (г. Пермь) значения критерия Водяницкого снизились по сравнению с критерием Швертмана. В разрезе аллювиальной почвы в пойме р. Ласьва

обнаружилась более тесная связь с цветом нового критерия гидроморфизма ($r = -0.52$) по сравнению с критерием Швертмана ($r = -0.26$).

Также анализировали ортштейны и роренштейны, образовавшиеся в небольшом количестве в аллювиальных почвах. У роренштейнов, выделенных из почв в пойме р. Ласьва, критерий Швертмана достигает аномальных значений 1.1–1.4. У ортштейнов, выделенных из подзолистых почв (катена Бекрята), он еще выше: 1.0–2.2. Критерий Водяницкого в ортштейнах и роренштейнах ниже значений критерия Швертмана. В роренштейнах критерий K_B равен 0.41–0.80, составляя в среднем 0.63; в ортштейнах – 0.46–0.72, составляя в среднем 0.59.

При большом значении K_B можно говорить о высокой доле Fe(II)-соединений в новообразованиях. Такая ситуация отмечается в роренштейнах и ортштейнах, выделенных из аллювиальных и подзолистых почв. В некоторых из них, судя по значениям K_B , достигающим 0.8, содержится большое количество Fe(II)-соединений, действующих как катализатор на растворение различных (гидр)оксидов.

В степных почвах Ставрополя у 1/3 образцов отмечается аномально высокие значения критерия Швертмана (1.11–1.37) в темной слитой и гумусово-гидрометаморфической слитизированной почвах. Значения критерия Водяницкого опускаются до более правдоподобных величин 0.68–0.83. Второе важное обстоятельство состоит в том, что верхние горизонты трех разрезов по новому критерию гидроморфизма сближаются. Если значение критерия Швертмана составляет в среднем 0.52 в слитизированном черноземе на микроповышении, то в гумусово-гидрометаморфической слитизированной почве в микропонижении оно в среднем 1.25, т.е. в 2.4 раза выше. Среднее значение критерия Водяницкого варьирует гораздо меньше ($K_B = 0.55$ и 0.78), т.е. различается в 1.4 раза, что кажется более правдоподобным, учитывая малое расстояние (3 м) между этими разрезами.

Таким образом, новый критерий гидроморфизма имеет преимущество, так как варьирует в строго определенных рамках, что позволяет классифицировать его значения. Кроме того, он отчасти компенсирует ошибку в определении Fe окс при новообразовании Fe(II)-оксалата. Это дает возможность точнее оценить степень оглеения почвы по сравнению с критерием Швертмана.

Показатель окисленности валового железа

Как эфемерные, так и более стабильные Fe(II)-минералы не являются единственными индикаторами гидроморфных почв. Fe(II) прочно закрепляется филлосиликатами. Поэтому доля Fe(II) в валовом содержании железа также диагностирует гидроморфизм. Для оценки гидроморфизма можно использовать показатель окисленности железа $K_o = Fe^{3+} : (Fe^{3+} + Fe^{2+})$, который выводят из данных мессбауэровской спектроскопии.

Значения коэффициента K_o варьируют очень значительно: от 0.3 в модельных опытах по оглеению и 0.4–0.5 в почвах на породах с высокой долей FeO до 1.0 в самых окисленных почвах. Данные граничные значения дают возможность классифицировать почвы по степени окисления железа. Степень окисления очень высокая при $K_o = 1.0$ –0.9, высокая – 0.9–0.8, средняя – 0.8–0.7, низкая – 0.7–0.6 и очень низкая – 0.6–0.0.

Посмотрим, как показатели форм железа характеризуют степень гидроморфизма, используя модельный опыт Зайдельмана (1992) по оглеению пород при разных режимах увлажнения. Извлечем из него информацию о двух важнейших показателях: степени обезжелезнения породы и изменении степени окисления Fe в ее составе. Будем выражать степень ожелезнения (ферритизации) оглеенной породы через показатель $K_f = Fe_{вал(глей)} : Fe_{вал(контр)}$, тогда для контроля она 1, а для оглеенных вариантов – снижается.

На рис. 20 представлена зависимость показателя ожелезненности (ферритизации) K_f от коэффициента окисленности железа K_o , которую можно аппроксимировать прямой линией. При оглеении порода теряет железо ($K_f \rightarrow \min$), а у оставшегося степень окисленности уменьшается ($K_o \rightarrow \min$).

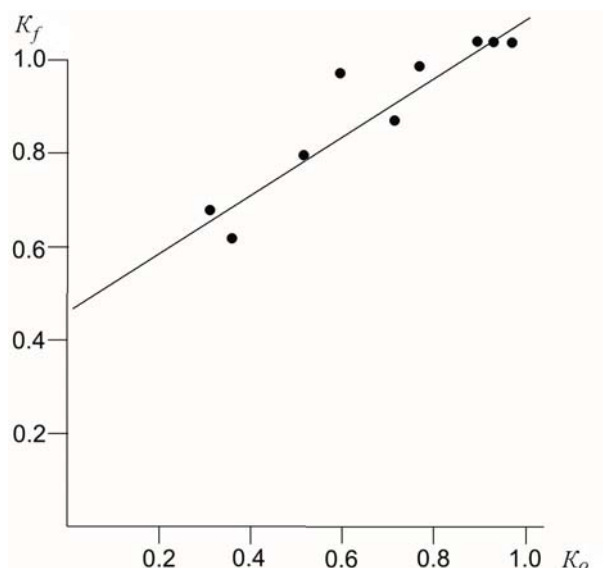


Рис. 20. Зависимость коэффициента ожелезнения от коэффициента окисленности железа в опытах по оглеению пород в застойном и промывном режимах влажности. Исходные данные Зайдельмана (1992).

При этом размеры эффектов выше в условиях промывного режима влажности, чем в застойном режиме.

Масштабы развития этих двух процессов (обезжелезнения и восстановления) различны. Обезжелезнение развивается гораздо слабее, чем восстановление Fe(III). Так, при обезжелезнении порядка 0.6, окисленность железа составила всего 0.35. Это говорит о значительной доле Fe²⁺ либо в составе слоистых силикатов, либо в виде новообразованных Fe(II)-минералов. Таким образом, подтверждается мнение А.А. Роде об оглеении как преимущественно восстановительном процессе.

Коэффициент окисления железа K_o можно использовать как критерий оглеения. В геохимически сопряженных ландшафтах центра Ставропольской возвышенности при переходе от типичного чернозема к черноземно-луговой слитой, и далее к аллювиально-луговой почвам, K_o закономерно уменьшается в среднем от 1.0 до 0.93 и затем до 0.81 (Алексеева и др., 1988).

В лесных почвах северо-запада Русской равнины коэффициент окисления железа K_o также отражает развитие оглеения. В поверхностно-глееватой почве на моренном суглинке оглеенный горизонт A2g выделяется небольшим значением коэффициента окисления железа 0.73, против 0.78–0.94 в горизонтах без признаков оглеения. Критерий Швертмана показал свою несостоятельность: его значение в гидроморфной почве слишком мало (0.17), против 0.50–0.78 в горизонтах без признаков оглеения (Белозерский и др., 1978).

Глава 6. ПРЕВРАЩЕНИЕ Fe(III)-ФИЛЛОСИЛИКАТОВ ПРИ ОГЛЕЕНИИ ПОЧВ С НЕРАЗВИТЫМ ОКСИДОГЕНЕЗОМ

Хорошо изучен глеегенез на территории европейской части России, где он развивается в основном за счет редукции (гидр)оксидов железа, содержание которых достаточно высоко. Но переувлажнению подвергаются также почвы со слабо развитым оксидогенезом железа, например, криогидроморфные почвы на севере Восточной Сибири (Водяницкий и др., 2008а). Здесь основная доля железа сконцентрирована в решетке слоистых силикатов, и превращение Fe связано с трансформацией этих минералов. В результате редукции структурного Fe(III) происходит либо обезжелезнение частиц силикатов, либо их редукционный распад. Обезжелезнение силикатов сопровождается изменением цвета глинистой массы и приобретением ею сизых, голубых тонов, свойственных классическому оглеению. А их распад – явлением, не свойственным классическому оглеению: гранулометрический состав не утяжеляется, а наоборот, облегчается.

Таким образом, при изучении редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов важно установить судьбу минералов. В первом приближении прогнозировать развитие того или иного сценария можно, исходя из степени ожелезненности слоистых силикатов.

По сравнению с (гидр)оксидами железа слоистые силикаты относятся к низко ожелезненным минералам. Между тем есть определенная зависимость между степенью ожелезненности минералов и их ответом на редукцию Fe(III). Минералы с высокой концентрацией Fe(III) в пределах 58–70%, т.е. (гидр)оксиды, если они тонкие и слабоокристаллизованные, в результате редукции полностью растворяются (Водяницкий, 2003). Силикаты со средней концентрацией Fe(III) 4–58%, сначала теряют железо и другие элементы, а затем растворяются. В слоистых силикатах с содержанием Fe(III) < 4% редукция носит обычно твердофазный характер, и их частицы сохраняются, несмотря на восстановительные условия. Это градация приблизительная, так как не учитывает положения Fe в решетке силикатов, что влияет на растворимость. Но в целом, данная зависимость соблюдается. Второе, что сильно воздействует на разрушение глинистых железосодержащих минералов это – кислая реакция среды.

Соколова и др. (2005, с. 154) характеризуют разрушение глинистых минералов как «полное (конгруэнтное) их растворение или инконгруэнтное растворение с потерей окристаллизованности и образованием аморфных продуктов или окристаллизованных соединений, не относящихся к подклассу слоистых силикатов». В кристаллических решетках глинистых минералов действуют различные типы химических связей. Наиболее прочная связь существует в тетраэдрах между ионами Si и O. Связи Al–O в тетраэдрах менее прочны, поэтому в условиях, обеспечивающих миграцию Al, наблюдается его преимущественный по сравнению с Si переход в раствор и остаточное накопление Si в виде опала или тридимита. Переходу Al в раствор способствуют кислая реакция среды и наличие в растворе органических кислот с высокой комплексообразующей способностью (Соколова и др., 2005).

Разрушение глинистых частиц идет последовательно в согласии с термодинамической устойчивостью минералов, которая возрастает в ряду: триоктаэдрические слюды и хлориты < диоктаэдрические слюды < вермикулиты < смектиты < почвенные хлориты < каолиниты (Соколова и др., 2005). Очевидно, что механизм растворения ожелезненных глинистых минералов в восстановительной среде будет отличаться от механизма растворения «безжелезистых» минералов. Биологическая редукция Fe(III)-филлосиликатов в последние годы интенсивно изучается микробиологами.

Особенности редукции Fe(III)-филлосиликатов

Филлосиликаты – современное название слоистых силикатов, к которым относятся слюды, хлориты, каолинит, смектиты, вермикулит, серпентины и др.

Модельные опыты. Наиболее заметно редукция Fe(III) в составе филлосиликатов проявляется при промывном режиме. Особенно ощутим вклад редукции Fe(III)-филлосиликатов в легких почвах, где отношение содержания восстановителя к количеству

Fe(III)-филлосиликатов достигает максимума. Очевидно, что редукция Fe(III)-филлосиликатов вместо (гидр)оксидов железа развивается в почвах, где оксидов железа мало.

Многочисленные исследования в последние годы достоверно доказали реальность микробной редукции структурного Fe(III) в глинистых минералах (Kostka et al., 1996; Kostka et al., 1999; Lovley, 2001; Lovley, Blunt-Harris, 1999; Lovley et al., 1996). В редукции участвуют бактерии видов *Geobacter* и *Shewanella*.

Таким образом, к известным механизмам распада слоистых силикатов: кислотному гидролизу и комплексообразованию с участием сильных комплексонов (Соколова и др., 2005), можно прибавить и биологическую редукцию структурного Fe(III), если она необратима.

Изучение микробной редукции Fe(III) в решетке глинистых минералах очень важно для биохимиков и почвоведов по нескольким причинам. Во-первых, редукция Fe(III) в окристаллизованных глинистых минералах ведет к фундаментальному изменению физико-химических свойств у глинистых почв, что влияет на их сельскохозяйственные и экологические свойства в период переувлажнения. Во-вторых, в результате редукционного обезжелезнения и распада филлосиликатов образуются новые, модифицированные и биогенные минералы, которые можно использовать для диагностики этого типа переувлажнения почв. В-третьих, эти исследования позволяют уточнить биогеохимический цикл Fe при редукционном метаморфизме Fe(III)-филлосиликатов.

Восстановление структурного Fe при сохранении частиц филлосиликатов изменяет многие физико-химические свойства почв. Химическая редукция структурного Fe(III) влияет на набухание (Gates et al., 1998; Stucki, Low et al., 1984), емкость катионного обмена (ЕКО) (Khaled, Stucki, 1991; Stucki, Golden, Roth, 1984), удельную поверхность, цвет и магнитное взаимодействие (Lear, Stucki 1987; 1990).

Рассмотрим опыты со слабожелезненной фракцией 0.5–2 мкм монтмориллонита Уптон, содержащего 2.9% Fe вал (Kostka et al., 1999). Редукция структурного Fe(III) приводит к изменению физических свойств смектита. Давление набухания снизилось на 40% в бактериально редуцированном минерале по сравнению с исходными и реокисленными образцами. Снижение набухания согласуется с уменьшением удельной поверхности за счет изменения заряда минералов. Удельная поверхность уменьшилась на 366 м²/г (46%), а емкость катионного обмена возросла с 0.85 до 0.98 мг-экв/г. После повторного окисления все показатели образцов приблизились к таковым для исходных, хотя и не достигли исходного уровня, что говорит о необратимости эффектов.

Редукция структурного Fe³⁺ существенно изменяет цвет смектитов. В одном из опытов смектиты химически редуцировали путем обработки восстановителем – дитионитом Na в буферном растворе смеси цитрата и бикарбоната Na при температуре 70°C в инертной атмосфере реактора (Fialips et al., 2002). В зависимости от времени редукции от 10 до 240 мин получены разные отношения Fe(II):[Fe(II) + Fe(III)] от 0.2 до 1.0. Часть этих восстановленных образцов была реокислена путем пропуска газа O₂ через глинистую суспензию при температуре 70°C в течение 8–12 ч. После редукции Fe³⁺ существенно менялся цвет смектитов. По мере увеличения длительности редукции (т.е. по мере роста доли Fe²⁺) вплоть до 240 мин цвет смектита последовательно становился желтовато-зеленым, изумрудно-зеленым, сине-зеленым, темно-голубым, светло-голубым, серым и светло-серым (Fialips et al., 2002). Таким образом, цвет четко характеризует изменения уровня редукции Fe³⁺, и серый цвет отражает полную редукцию структурного железа (Komadel et al., 1990; Lear, Stucki, 1987).

После реокисления почти все Fe(II) обратно конвертировалось в Fe(III), но цвет реокисленных образцов отличался от исходного смектита до редукции. Короткое время редукции мало изменило цвет вновь окисленного смектита по сравнению с цветом исходного образца, но после длительной (240 мин) редукции реокисленной смектит изменился и стал бурый. Это объясняется разрушением структуры кристаллов смектита в ходе редукции; бурый цвет отражает формирование тонких частиц (гидр)оксидов железа в ходе повторного окисления. Другими словами, произошло высвобождение части Fe из структуры глинистого кристалла при редукции и последующим окислении. Данные лабораторные опыты согласуются с полевыми наблюдениями Корнблюма, отметившего изменение оливкового

летнего цвета пойменных глинистых почв поймы Ахтубы после зимнего окисления на бурый (Корнблюм, 1978). Интересно, что он это явление объяснял так же, как современные минералоги и микробиологи (Fialips et al, 2002).

Примеры превращения Fe(III)-филлосиликатов в переувлажненных почвах. Опыты показывают, что механизм редукции Fe(III), т.е. твердофазного превращения или полного растворения, зависит от содержания Fe в структуре филлосиликата: с увеличением содержания Fe вероятность растворения глинистого минерала возрастает. Последствия этого могут быть различными. При растворении ожелезненной глины все поллютанты, ассоциированные с ней, освобождаются и перейдут в раствор или закрепятся в составе новых минералов-носителей. Эти процессы могут быть как полезными, так и вредными для человека. При твердофазной конверсии подвижность поллютантов изменяется слабо.

Растворение сильноожезненных Fe-филлосиликатов заметно влияет на почву. Это подтверждают не только лабораторные опыты, когда распадаются и образуются новые обезжелезненные слоистые силикаты, но и исследования оксидогенеза железа в почвах. Твердо установлено, что в большинстве почв доля (гидр)оксидов железа больше, чем в материнской породе, а доля силикатного Fe – меньше (Водяницкий, 2003; Murad, Fischer, 1988, Schwertmann, 1988). Эта закономерность проявляется наиболее сильно в гумидных регионах, за счет биологической редукции в период повышения влажности, а также под воздействием сильных органических комплексонов и за счет сильной кислотности почв, суммарно влияющих на деструкцию Fe-филлосиликатов.

В почве, где присутствуют разные источники Fe(III), как (гидр)оксиды железа, так Fe(III)-содержащие слоистые силикаты, в первую очередь подвергаются редукции наименее упорядоченные и дисперсные Fe-минералы, независимо от их видовой принадлежности. Пока не выявлены ряды устойчивости к редукции Fe-минералов разных видов, будем пользоваться индексом выветривания минералов с размерами < 2 мкм, составленным Джексоном (Боул и др., 1977). В этом ряду первое место занимают неустойчивые соли (гипс, галит). Fe-содержащие слоистые силикаты по устойчивости занимают 7–10 места. (Гидр)оксиды железа (гематит и гетит) рассматриваются как более устойчивые и находятся на 12 месте. Железоредактирующие бактерии в первую очередь восстанавливают такие неупорядоченные гидроксиды, как ферригидрит и рентгеноаморфная гидроокись железа Fe(OH)₃. Их положение в ряду Джексона не определено, но, вероятно, близко к положению Fe-сметитов. Таким образом, в глинистой почве сосуществуют минералогически разные, но биологически примерно одинаково доступные для редукции источники Fe(III): (гидр)оксиды железа и Fe(III)-содержащие слоистые силикаты. Следовательно, в гидроморфной почве можно ожидать потери как свободного, так и силикатного Fe(III). Модельные опыты это подтверждают.

Обратимся к модельному опыту Зайдельмана (1992) по оглеению двух видов суглинка и песка. Приведем результаты этих модельных опытов, дополнив их несколькими критериями (табл. 19).

Количество железа в составе силикатов мы подсчитывали из разницы $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{вал}} - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}$, допуская в первом приближении, что ДЦБ не растворяет Fe(II)-минералы. Кроме того, подсчитывали уменьшение количества разных форм Fe(III) в результате редукции. Снижение количества Fe(III) в составе (гидр)оксидов железа $\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}$ (%) мы определяли из разницы:

$$\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}_{\text{контр}}} - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}_{\text{опыт}}},$$

а в составе силикатов $\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}}$ (%):

$$\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}_{\text{контр}}} - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}_{\text{опыт}}}.$$

Сравнение величин этих двух приращений позволяет установить, какой из механизмов сильнее проявляется в различных породах и в условиях разной открытости системы: редукция (гидр)оксидов железа или редукция Fe(III) в составе силикатов.

Как видно из табл. 19, во всех вариантах оглеения теряется как свободное $\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}} > 0$, так и силикатное железо $\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сил}} > 0$. Но размеры этих потерь не одинаковы в разных опытах. Только при застойном режиме влажности у лёссовидного бескарбонатного суглинка потери свободного железа превышали силикатное (0.67% > 0.40%). Значит в этих условиях

редукция (гидр)оксидов железа доминирует. Но во всех остальных вариантах потеря силикатного Fe гораздо выше, чем свободного. Она достигает 5–6-кратного размера при промывном режиме обработки лёссовидного бескарбонатного суглинка и флювиогляциального песка. Это явление мы объясняем преимущественным распадом слоистых силикатов.

Таблица 19. Содержание разных форм железа и илистых частиц в образцах лёссовидного и моренного суглинков и песка в условиях модельного переувлажнения при застойном и промывном режимах влажности (исходные данные Зайделямана, 1992)

Порода	Водный режим	Валовое, % K_0		Ил	$\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)$			$\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)$		Редукция Fe(III) в со- ставе	
		Fe_2O_3	FeO		Ил	$\Delta\text{Ил}$	$\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	дит	сил		сил
Лёссовидный бескарбонатный суглинок	Контроль	3.70	0.60	0.85	16.8	Нет	1.95	Нет	Нет	Нет	
	Застойный	2.63	0.90	0.72	18,1	1.3	0.67	1.55	0.40	Гидр(оксидов)	
	Промывной	0.91	1.68	0.33	8.3	-8.5	1.16	0.32	1.63	Силикатов	
Моренный карбонатный суглинок	Контроль	3.60	0.50	0.87	19.1	Нет	2.13	Нет	Нет	Нет	
	Застойный	3.00	0.83	0.77	26.3	7.2	0.25	1.78	0.35	Силикатов	
	Промывной	1.54	1.39	0.50	24.8	5.7	0.87	0.94	1.19	»	
Флювио-гляциальный песок	Контроль	0.83	0.07	0.91	1.5	Нет	0.51	Нет	Нет	Нет	
	Застойный	0.48	0.29	0.60	0.9	-0.6	0.08	0.24	0.27	Силикатов	
	Промывной	0.18	0.29	0.36	0.8	-0.7	0.21	0.07	0.44	»	

Зайделяман (1992) связывает снижение содержания илистых частиц лёссовидного суглинка при промывном режиме с лессиважем илистой фракции (уменьшение ее содержания составило 8%). Однако убедительных доказательств в пользу лессиважа не представлено. Обогащения нижнего слоя породы илом не отмечено. Кроме того, нужно обратить внимание еще на одно обстоятельство. Оглеение и лессиваж относятся к процессам, развивающимся с разной скоростью. Козловский (2003) относит оглеение к быстрым процессам с характерным временем до 10 лет. Действительно, в опыте Зайделямана за два года за счет оглеения произошли видимые изменения в морфологии пород. Лессиваж илистой фракции развивается медленнее, его относят к среднескоростным процессом с характерным временем от 10 до 100 лет (Козловский, 2003). Таким образом, есть серьезные основания усомниться в развитии лессиважа за короткий срок опыта, и можно отнести наблюдаемый эффект снижения содержания ила, хотя бы частично, за счет быстрого процесса распада слоистых силикатов.

Обратимся теперь к связи силикатного обезжелезнения с редуccionным распадом глинистых минералов. Опыт Зайделямана позволяет проанализировать эту связь, поскольку известен гранулометрический состав пород. В табл. 19 внесено два столбца: содержание илстых частиц менее 1 мкм и приращение количества ила (Δ Ил) после модельного переувлажнения. Оказалось, что приращение содержания илстых частиц может быть как положительным, так и отрицательным. В трех вариантах опыта содержание илстых частиц снижается, вероятно, за счет редуccionного распада слоистых силикатов. Распад кристаллической решётки слоистых силикатов шел особенно интенсивно в условиях кислой реакции и промывного режима увлажнения, так как эти условия обеспечили возможность кислотного гидролиза силикатов и удаление продуктов распада из сферы реакции. В остальных вариантах опыта, содержание илстых частиц увеличилось за счет распада Fe-цемента микроагрегатов.

Построим зависимость приращения количества илстых частиц от размеров потери силикатного железа (Δ (Fe₂O₃)сил). Как видно из рис. 21, выявлена общая обратная зависимость: увеличение потерь силикатного железа влечет за собой снижение содержания илстых частиц. Эта обратная связь отчетливо выражена для суглинков и слабо – для песка, где содержание илстых частиц ничтожно. Обратная связь, вероят-

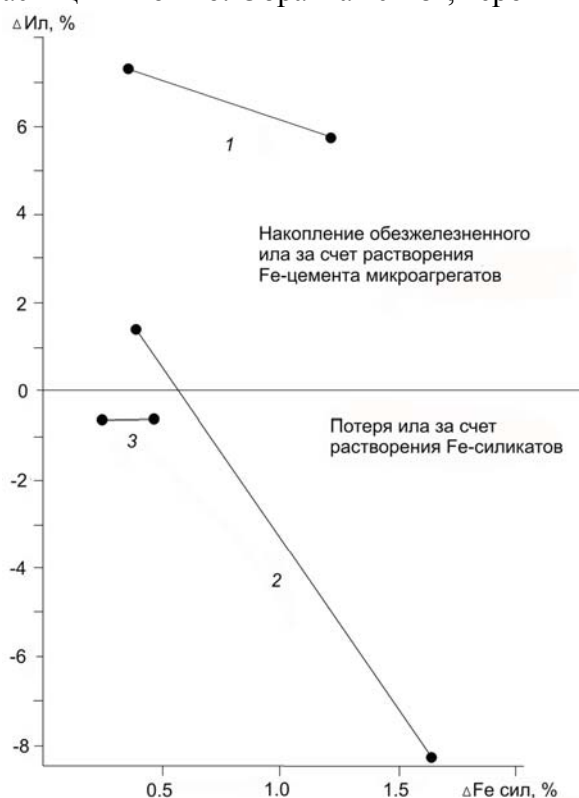


Рис. 21. Зависимость приращения содержания илстых частиц (Δ Ил) от потери силикатного железа (Δ Fe сил) в результате оглеения моренного (1) и лёссовидного суглинков (2) и песка (3). Исходные данные Зайделямана (1992).

но, обусловлена распадом илстых частиц за счет потери силикатного железа при оглеении в условиях промывного режима в опыте.

В отличие от редуccion (гидр)оксидов железа, редуccionный распад слоистых силикатов сопровождается явлениями, не свойственными оглеению. Вместо утяжеления гранулометрического состава (как при классическом оглеении) происходит его облегчение за счет разрушения части глинистых минералов. Такое явление обнаружено в поверхностно-глеевой суглинистой почве, образовавшейся в кустарниковой тундре (Слобода, 1980). Под влиянием элювиально-глеевого процесса алюмосиликатные минералы разрушаются, а продукты их распада выносятся из профиля. В результате в оглеенном горизонте отмечено снижение содержания илстых частиц по сравнению с породой от 28 до 8–10%.

Обратимся к опыту изучения состава глинистых минералов в гидроморфных почвах. Таких данных немного. Рассмотрим исследования, выполненные под руководством Т.А. Соколовой в таежных почвах на территории Центрально-лесного государственного биосферного заповедника в Тверской обл., где изучали подзолистые гидроморфные почвы (Регуляторная роль..., 2002; Соколова и др., 2004). В торфянисто-подзолисто-глеевой почве подзолистые морфоны A2_{ih} и A2_{бел} содержат значительно меньше хлоритизированных структур и больше лабильных компонентов по сравнению с морфонами палевых и охристых тонов. Различия в минералогии связаны с тем, что в светлых морфонах в условиях пониженного редокс потенциала, реакция среды более кислая ($pH_{\text{водн}} = 4.2-4.4$), и они богаче агрессивными органическими кислотами, чем палевые и охристые, что способствует трансформации слюд и илитов.

Протонирование и комплексообразование – универсальные факторы, влияющие на все слоистые силикаты. Воздействие редукции ощутимо только для глинистых минералов, обогащенных Fe(III), и тогда вклад биогенной редукции в растворение минералов может быть решающим (особенно в нейтральной среде). Вклад в растворение трех факторов уменьшается в ряду: химическая редукция > комплексообразование > протонирование. Влияние биоты не меняет последовательности, а только усиливает отрыв редукции от остальных факторов.

Этот гидроморфный процесс минералогически и химически отличается от классического оглеения и требует особого наименования и индексации диагностического горизонта. По сути новая разновидность оглеения выражается в редукционном метаморфизме Fe(III)-филлосиликатов, который можно обозначить как «обезжелезнение силикатов». Соответствующему горизонту дадим индекс Gsd_f.

Обезжелезнение и распад смектитов

С точки зрения диагностики переувлажненных почв, наиболее важным следствием редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов является их обезжелезнение и распад. Распад слоистых силикатов ведет к уменьшению содержания илестых частиц в переувлажненном горизонте. Рассмотрим механизмы редукционного обезжелезнения и распада смектитов.

В биологическом опыте изучали редукцию фракции 0.5–2 мкм ожелезненного смектита SWa-1 (19.8% Fe вал) при внесении электронного челнока антрахинон-дисульфата (АХДС) и лактата в дозе 20 нМ/л как донора электронов (Dong, Kostka, Kim, 2003). Анализировали действие трех концентраций электронного челнока АХДС (0; 0,1 и 1 мМ). Этот опыт предназначен для установления влияния АХДС на редукцию Fe(III)-смектита при росте клеток.

Через 77 ч развитие микробной редукции Fe(III)-смектита достигло 13, 22 и 26% при увеличении концентрации АХДС от 0 до 0,1 и затем до 1 мМ. Внесение в систему электронного челнока АХДС значительно усилило темп редукции Fe(III) в решетке смектита и увеличило рост клеток. Не было редукции Fe(III) в вариантах с мертвыми клетками бактерий или без внесения органического вещества.

Произошли превращения смектитов, вероятно, через фазу растворения (Dong, Kostka, Kim, 2003). С помощью электронного зонда выявлен состав двух новых фаз: тонкодисперсных частиц аморфного биогенного кремнезема и биогенного новообразованного смектита. Биогенный реосажденный смектит стал богаче исходного по содержанию Ca, K и Na, которые поступили из культуральной среды развития бактерий. В новых частицах содержание Si превышало обычное значение для стехиометрической формулы смектита. Образующийся избыток Si представляет собой результат редукционного распада смектита.

Новообразование смектита с иной морфологией, структурой и химическим составом доказывает, что ожелезненный смектит сначала растворяется, а затем образуется новый обезжелезненный смектит, а новообразованное Fe(II) переходит в состав биогенного вивианита (Dong, Kostka, Kim, 2003). Появление новых минералов (биогенного вивианита и аморфного кремнезема) сопровождается снижением количества илестых частиц за счет растворения слоистых силикатов. Такова ситуация в закрытой системе реактора. В открытой почвенной системе обезжелезнение и растворение смектитов сопровождаются выносом Fe (а

не образованием вивианита), как это имеет место во многих минеральных гидроморфных почвах с активным водообменом.

Кроме лабораторных опытов есть и работы, выполненные на природных почвах. В тропиках и субтропиках к переменнo редуцируемым почвам относятся рисовники. Сейчас они занимают ~13 млн. га. В период затопления Fe (III) служит основным неорганическим акцептором электронов. Интересные исследования провели в Сенегале на вертисолях, используемых под культуру риса (Favre et al., 2002). Основные глинистые минералы здесь представлены смектитом и каолинитом. Сравнивали исходную вертисоль с рисовой почвой, испытавшей 22 цикла переувлажнения за 11 лет. За это время общее содержание Fe в почве уменьшилось с 5.6 до 4.9%. Так же произошло обезжелезнение глинистых минералов: содержание Fe в них сократилось с 4.5 до 4.0%, а в смектитах – с 6.9 до 6.4%. Таким образом, полевые исследования подтверждают лабораторные данные об обезжелезнении Fe-смектитов в результате многократных циклов редукции–окисления.

Обезжелезнение, обескремнивание и распад нонтронитов

Результаты редукционного превращения нонтронитов в значительной степени зависят от количества Fe^{3+} и его положения в решетке.

Редукция нонтронитов, содержащих тетраэдрическое Fe^{3+} . Обсудим положение Fe^{3+} в решетке смектитов. Сейчас установлено, что железо может распределяться случайно или образуя кластеры в октаэдрическом слое, последнее характерно для сильноожеженных смектитов. При измерении магнитной восприимчивости (Schuette et al., 2000) окисленного и редуцированного слабоожеженного монтмориллонита Уптон (Fe общ = 3%) обнаружен только парамагнитный порядок, что говорит о большом расстоянии между ионами железа и отсутствии взаимодействия между ними. Напротив, в ожеженных смектитах сильное магнитное взаимодействие свидетельствует о кластеризации ионов Fe^{3+} .

Другой важный вопрос: как определить распределение ионов Fe между цис- и транс-октаэдрами в 2:1 диоктаэдрическом смектите? Наиболее подходит для этой цели мессбауэровская спектроскопия. Абсорбционные спектры филлосиликатов почти всегда содержат два Fe^{3+} -октаэдрических дублета, отражающих различное квадрупольное расщепление сигнала от цис- и транс-позиций Fe^{3+} (Rozenon, Heller-Kallai, 1977; Russel et al., 1979; Бабанин и др., 1995).

Гораздо меньше известно о содержании, химизме и поведении тетраэдрического Fe в смектитах. Ранее существование тетраэдрического Fe отрицалось минералогами (Горбунов, 1974). В настоящее время доказано, что тетраэдрическое Fe всегда находится в трехвалентном состоянии.

Содержание тетраэдрического Fe^{3+} определяют с помощью мессбауэровской спектроскопии. Но сейчас наиболее эффективным методом идентификации положения Fe в структуре филлосиликатов признан анализ рентгеновских спектров вблизи края поглощения – XANES-спектроскопия (Dyar et al., 2001; Dyar et al., 2002).

Гейтс с соавт. (Gates et al., 2002) определили содержание тетраэдрического Fe^{3+} в 11 разных нонтронитах и Fe-смектитах, используя ИК-спектроскопию, а также синхротронную рентгеновскую технику. Содержание тетраэдрического Fe^{3+} колебалось от 0 до 20%, составляя в среднем 8% от валового количества, т.е. может быть признано весьма значительным. Будем условно различать группы нонтронитов по этому критическому содержанию (8%): «нонтронит без Fe-тетраэдров» и «нонтронит с Fe-тетраэдрами».

Масштабы микробной редукции нонтронитов. Для изучения этого вопроса сравним редукцию двух видов нонтронитов размером 0.02–0.5 мкм. Нонтронит N_{Au}-1 содержит 16% Fe, причем почти все оно (98%) сосредоточено в октаэдрических слоях, и очень небольшую долю тетраэдрического железа – 2% (Gates et al., 2000). Будем его считать нонтронитом без Fe-тетраэдров. Нонтронит N_{Au}-2 содержит 23% общего Fe, причем оно не все сосредоточено в октаэдрических слоях (92%), а включает заметное количество (8%) тетраэдрического Fe(III). Будем его считать нонтронитом с Fe-тетраэдрами (Jaisi et al., 2005).

Для микробной редукции использовали бактерии группы *Shewanella* и электронный челнок АХДС. Редукция Fe(III) в контроле с термически уничтоженными клетками бактерий была менее 2%, а в контроле без клеток – ниже 1%. Масштабы и скорость биологической редукции были выше, хотя очень различались у двух нонтронитов при одинаковой концентрации глины в суспензии. Через 15 сут у нонтронита без Fe-тетраэдров степень редукции не превышала 11–16%, тогда как у нонтронита с Fe-тетраэдрами она достигала 28–32%. Без электронного челнока редукция железа снизилась до 5 и 14% соответственно. Таким образом, редукция Fe(III) во всех вариантах была гораздо выше в нонтроните с Fe-тетраэдрами.

Другая серия опытов оценивала биологическую редукцию за длительный период времени и продолжалась более 6 мес. В присутствии АХДС редукция достигала своего предела за 37 сут для нонтронита без Fe-тетраэдров и за 14 сут для нонтронита с Fe-тетраэдрами. Степень редукции нонтронита с Fe-тетраэдрами была значительно больше, чем без них (Jaisi et al., 2005). После длительной редукции нонтронита с Fe-тетраэдрами определяли содержание ионов в водном растворе. Содержание Fe(II) было незначительным, а Si – значительным. Железо и кремний переходили в водный раствор не в том стехиометрическом отношении, которое характерно для структуры нонтронита (1:2), т.е. произошло значительное растворение Si из тетраэдрической сетки и слабое – Fe из октаэдрической.

Биогенные превращения и распад нонтронитов. Результаты биогенной редукции оказались различными для двух нонтронитов (Jaisi et al., 2005). В слабоожелезненном нонтроните без Fe-тетраэдров биоредукция захватила только примесь гетита, а в цис-октаэдрах нонтронита Fe(III) редуцировалось незначительно. Толщина кристаллов этого нонтронита осталась той же, не было изменений и в характере статистического распределения частиц по крупности.

Но микробная редукция сильноожелезненного нонтронита с Fe-тетраэдрами привела к другому результату: к распаду некоторых частиц. Уменьшилась толщина кристаллов с 6 до 3.5 нм, а характер распределения крупности частиц изменился от логнормального к асимптотическому. В ожелезненном нонтроните редуцировалось как тетраэдрическое, так и транс-октаэдрическое Fe(III).

Предпочтительная редукция и растворение Fe(III) в тетраэдрах обоснованы с кристаллохимической точки зрения. Так как ионный радиус Fe(II) слишком велик для вхождения в тетраэдры, то редукция Fe(III) до Fe(II) приводит к неустойчивости тетраэдрического слоя и распаду структуры минерала.

Для изучения редукции Fe и распада нонтронита были поставлены дополнительные опыты. В одном из них редуцировали нонтронит N_{Au}-1, содержащий 21% общего Fe. Краткосрочная инкубация от 4 ч до 7 сут как с живыми, так и с мертвыми бактериями, привела к образованию глинистых минералов гораздо менее окристаллизованных (с диффузными кольцами на микрофракционной картине), чем исходный (O'Reily et al., 2005). По данным просвечивающей электронной микроскопии, вторичные минеральные фазы представлены аморфными алюмосиликатами с повышенным отношением Al : Si по сравнению с исходными силикатами. При этом освободившийся кремний образует аморфные глобулы. В закрытой системе основная доля редуцированного железа образует твердую фазу в виде Fe(II)-минералов (сидерита) и в виде сорбированных частиц Fe(II) на клеточных полимерах и бактериальных клетках. Отметим, что при промывном режиме влажности сидерит может не образоваться. Как видно, редукционный метаморфизм нонтронитов проявился не только в обезжелезнении, но и в обескремнивании глинистых минералов.

Особый интерес представляют аморфные глобулы Si, образующиеся на поверхностях клеточных полимеров и бактериальных клеток как на матрице. Исходя из результатов лабораторного моделирования, можно допустить возможность образования аморфной биогенной Si-фазы по полимерной матрице в глинистых смектитовых почвах.

Наконец, приведем еще одно доказательство разупорядочения Fe-слоистых силикатов в оглеенных горизонтах. Речь идет о вытяжке Тамма, способной извлекать Si и Al из слабоупорядоченных силикатов (Келлерман, Цюрупа, 1965). В модельных опытах по оглеению (Зайдельман, 1992) содержание Si в оглеенных вариантах превышает контрольное

значение в 2–3 раза, что говорит о снижении упорядоченности слоистых силикатов после оглеения.

Обезжелезнение и распад иллитов

Степень ожелезненности определяет судьбу редуцированного иллита: будет ли это твердофазная редукция Fe(III) при сохранении частиц или их обезжелезнение и затем полное растворение? Рассмотрим редукцию иллитов разной степени ожелезненности.

Редукция слабоожелезненного иллита. Таким является иллит Фитиан, содержащий 3.7% Fe (Seabaugh et al., 2006). В этом слабоожелезненном иллите биоредукция развивается в твердой фазе, и строение структурных ячеек 2:1 не изменяется. Поскольку Fe(III) составляет только малую часть катионов в октаэдрической сетке иллита Фитиан, то его редукция до Fe(II) не влияет на устойчивость структуры минерала. Твердофазная редукция структурного Fe(III) характерна для слабоожелезненных филлосиликатов в почвах с низким содержанием силикатного железа.

Редукция и распад сильноожелезненного иллита. В работе Донга с соавт. (Dong, Kukkadapu et al., 2003) использовали сильноожелезненный (9% Fe) иллит с размером частиц < 0.2 мкм. Железо (III) редуцировали при участии бактерий *Shewanella*. Дополнительно в суспензию иллита в качестве буфера вносили бикарбонат, что обеспечило значение pH 7. В отдельных опытах добавляли электронный челнок АХДС. Содержание образовавшегося Fe(II) определяли в вытяжке 0.5 н. HCl.

Через 30 сут инкубации иллит частично сохранился. Внесение в систему электронного челнока АХДС в дозе 0.1мМ стимулировало редукцию Fe(III) бактериями *Shewanella*, что отразилось в увеличении количества Fe(II), экстрагируемого соляной кислотой. Электронная просвечивающая микроскопия показала, что у 10–15% частиц иллита после биологической редукции искажилась форма, изменился характер микродифракционных картин. Часть исходных иглоподобных кристаллов иллита трансформировалась в пластинки. У частиц иллита, контактирующих с бактериальной клеткой, строение становится аморфным, тогда как вне клетки они остаются кристаллическими.

Механизм биологической трансформации иллита включает редукционное растворение и последующее осаждение новых частиц иллита (Dong, Kukkadapu et al., 2003). В результате расчета получено, что для растворения кристаллов иллита достаточно менее 2 сут. Следовательно, иллит частично растворяется, особенно при подкислении среды. Кислая среда может возникать в микропорах за счет бактериальной активности и при наличии кислых функциональных групп, например, полисахаридов.

Позеленение почв после окисления гумуса

Рассмотрим эффективность критериев оглеения почв со слабым развитым оксидогенезом железа. Цветовая идентификация глея как сизого горизонта сформировалась под влиянием работы Г.Н. Высоцкого (1962), выполненной на европейской части России, где глеевый горизонт формируется в результате редукции (гидр)оксидов железа, окрашивающих окисленные горизонты почв в теплые, бурые тона. Очевидно, что необходимым условием для начала процесса оглеения является наличие в субстрате (гидр)оксидов железа, которые могут быть изначально литогенными или новообразованными в результате почвенного оксидогенеза. Предшествующий редукции оксидогенез может идти за счет окисления неустойчивых Fe(II)-минералов, например, биотита.

Совершенно иная ситуация в криогидроморфных почвах тундры Колымской низменности, где оксидогенез железа развит слабо, а почвообразующая порода имеет преимущественно восстановленную литогенную матрицу с малым содержанием оксидов Fe – отложения лёссово-ледового комплекса холодных тонов (Водяницкий, Мергелов, Горячкин, 2008). У минералов этих отложений исходно «холодная» окраска. Среди глинистых минералов преобладают хлорит и гидромусковит, в составе которых железо в основном находится в виде Fe²⁺ (Губин, 1987). Имеет значение и сложная история преобразования, где большую роль играли восстановительные процессы. «Холодный» тон породы обусловлен слабым развитием

оксидогенеза Fe, когда за все время преобразования пород природным процессам не удалось высвободить из изначально «серых» силикатов достаточного количества красно-желтых (гидр)оксидов Fe, чтобы обеспечить цвет, характерный для ледниковых отложений Европы.

В случае малого содержания (гидр)оксидов железа при переувлажнении возможна редукция Fe(III)-филлосиликатов без существенного изменения цвета субстрата.

У глеевых горизонтов тундровых почв Колымы сплошная сизость почвенной массы обусловлена восстановительными условиями среды и слабой переработкой минеральной массы органическим веществом. В силу слабого оксидогенеза Fe (что доказано колориметрическим анализом и мессбауэровской спектроскопией) неглеевые горизонты тундровых почв по цвету мало отличаются от глеевых горизонтов.

Однако, полностью отрицать современное образование (гидр)оксидов Fe невозможно. Более того, современное почвообразование, по-видимому, носит окислительную направленность: горизонты с менее выраженными морфохроматическими признаками оглеения преобладают в верхней части профилей. О том, что оксидогенез идет, также свидетельствуют более высокие значения красноты a^* и коэффициента окисленности валового Fe в верхних минеральных горизонтах почв.

Возможно, что имеющиеся, пусть и в малых количествах, (гидр)оксиды железа образовались в почвах *in situ* в ходе современного почвообразования во время последнего климатического похолодания. В предтундровых редколесьях Колымской низменности наиболее оглеенные разности находятся в ожидаемых, наиболее гидроморфных позициях. В автономных условиях формируются неглеевые либо слабооглеенные почвы. Т.е. пространственное распределение глеевых почв подчинено современным факторам.

Цвет почв изучали в системе CIE-L*a*b*, а затем подсчитывали содержание условного красного пигмента Нем усл в почве (Водяницкий, Шишов, 2004). После обработки пероксидом водорода определяли изменение красноты Δa^* . После окисления гумуса как конкурирующего пигмента, значение красноты меняется (табл. 20). В почвах с развитым оксидогенезом железа приращение $\Delta a^* > 0$, а в почвах, где основной пигмент – сизые глинистые минералы, величина $\Delta a^* < 0$.

Очень низкие значения красноты a^* и желтизны b^* (табл. 20) говорят об отсутствии красно-бурых частиц (гидр)оксидов железа. Содержание условного красного пигмента почти во всех образцах равно 0.

Ни по красноте a^* , ни по желтизне b^* различать тона глеевых и неглеевых разновидностей криогидроморфных почв не удастся. Варьирование характеристик цветового тона низкое: a^* от 0 до 2, а b^* от 9 до 21.

Гумус этих почв грубый и слабо поддается окислению пергидролом: величина Light мала и составляет 5–9. Вероятно, сказывается низкая бензоидность гуминовых кислот в криогидроморфных почвах. Характерно, что в криоземе глеевом (разр. Т8Р1) наблюдается прямая статистическая связь между гуматностью гумуса (отношением $C_{гк} : C_{фк}$) и степенью осветления образцов (Light) после обработки пергидролом (рис. 22). По мере развития гидроморфизма почв гумус становится более гуматным и сильнее окисляемым.

Таблица 20. Оптические свойства суглинистых криогидроморфных почв

Горизонт	Глубина, см	До обработки H ₂ O ₂			После обработки H ₂ O ₂			Расчетные оптические показатели		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	Δa*	Mel*	Light**
Криозем глеевый, разр. Т6Р2										
Gox	40–50	48,5	1,5	13,1	60,5	1,2	18,2	–0,3	38,2	8,9
Gr (Cg)	50–70	49,8	0,7	12,2	59,1	0,1	15,8	–0,6	47,5	8,8
Криозем глеевый, разр. Т8Р1										
Gox	3–10	56,3	1,7	18,6	63,9	1,3	21,3	–0,4	36,0	6,3
CR	10–16	56,8	1,9	18,4	62,4	1,4	20,2	–0,5	36,5	4,8
CR	26–33	55,9	1,9	18,4	62,0	1,8	21,2	–0,1	33,3	4,6
Gox	33–42	55,4	1,8	17,4	62,3	1,1	19,5	–0,7	34,4	5,3
Gr (Cg)	42–52	50,5	1,8	13,2	62,8	0,6	15,4	–1,2	36,8	9,2
Криозем глеевый, разр. Т9Р3										
CR	0,5–3	52,5	1,0	14,4	62,3	0,6	18,6	—	37,5	7,7
CRg''	3–10	51,4	1,0	13,4	62,9	0,7	18,3	–0,3	39,3	9,3
CR	10–35	53,6	0,8	14,5	61,3	0,8	19,0	0,0	48,4	8,0
CRg'''	35–54	49,9	0,8	12,0	62,0	0,4	17,1	–0,4	37,3	9,0
Gr (Cg)	54–59	51,8	0,1	9,0	62,2	–0,9	11,9	–1,0	38,3	8,3
Торфяно-криозем глеевый, разр. Т9Р5										
CRg'''	12–23	53,6	1,5	15,0	61,1	1,8	19,8	0,3	36,1	5,8
Gr (Cg)	23–35	51,0	0,4	10,5	62,3	–0,2	14,5	–0,6	36,6	8,4
Торфяно-глеезем, разр. Т9Р7										
Gr (Cg)	10–17	49,7	5,4	21,1	57,4	6,2	26,7	0,8	31,8	4,9
Gr (Cg)	17–45	53,4	1,3	15,4	59,2	1,7	20,0	0,4	40,8	5,1
Криозем глеевый, разр. Т10Р2										
CRg''	8–18	52,7	1,4	16,3	61,7	1,4	19,8	0,0	45,8	8,7
CRg''	18–35	53,1	1,2	15,5	59,9	1,3	18,7	0,1	41,3	6,0
Gr (Cg)	58–60	53,7	0,1	12,5	64,1	–0,6	16,6	–0,7	39,8	8,9

* Mel = (100 – L*) / (1 + lg C opr).

** Light = $\Delta L^* / (1 + \lg C \text{ opr})$, где L* светлота.

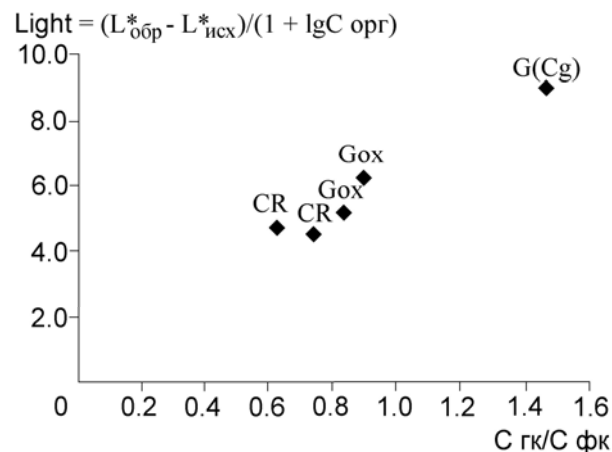


Рис. 22. Зависимость степени осветления образцов от соотношения гуминовых и фульвокислот в криоземе глеевом (разр. Т8Р1).

У большинства образцов из горизонтов CR, CRg и G после обработки пергидролем краснота снижается, т.е. возрастает зеленость: $\Delta a^* < -1.3$. За счет окисления маскирующих пленок гумуса усиливается вклад в цвет зеленых литогенных минералов. Снижение красноты подтверждает отсутствие вклада в цветовой тон бурых частиц (гидр)оксидов железа.

Низкая магнитная восприимчивость почв

В почвах умеренной зоны образуется небольшое количество сильномагнитных оксидов (магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), доля которых от суммы всех оксидов железа невелика. Сильномагнитные оксиды выявляются по высокой величине магнитной восприимчивости почвы χ .

Степень магнитного оксидогенеза оценивают по значениям χ : она очень велика при удельной магнитной восприимчивости χ ($10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) > 200 , высока при 100–200, средняя при 50–100, низкая при 20–50 и очень низкая при < 20 (Водяницкий, Мергелов, Горячкин, 2008).

У почв тундры Колымской низменности магнитная восприимчивость очень низкая: $\chi = (9-27) \cdot 10^{-8}$. Примечательно, что в почвах тундры нет обычной для почв Европы, США и южной Канады обратной связи между магнитной восприимчивостью и степенью гидроморфизма почв (Водяницкий, 1992; De Jong et al., 1998; De Jong, 2002; Grimley, Vepraskas, 2000). Специальные исследования показали, что широко распространенная обратная зависимость χ от влажности обусловлена редукцией сильномагнитного оксида железа маггемита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ в переувлажненных почвах при сохранении другого сильного ферромагнетика – магнетита Fe_3O_4 (Водяницкий, Моргун, и др. 2009).

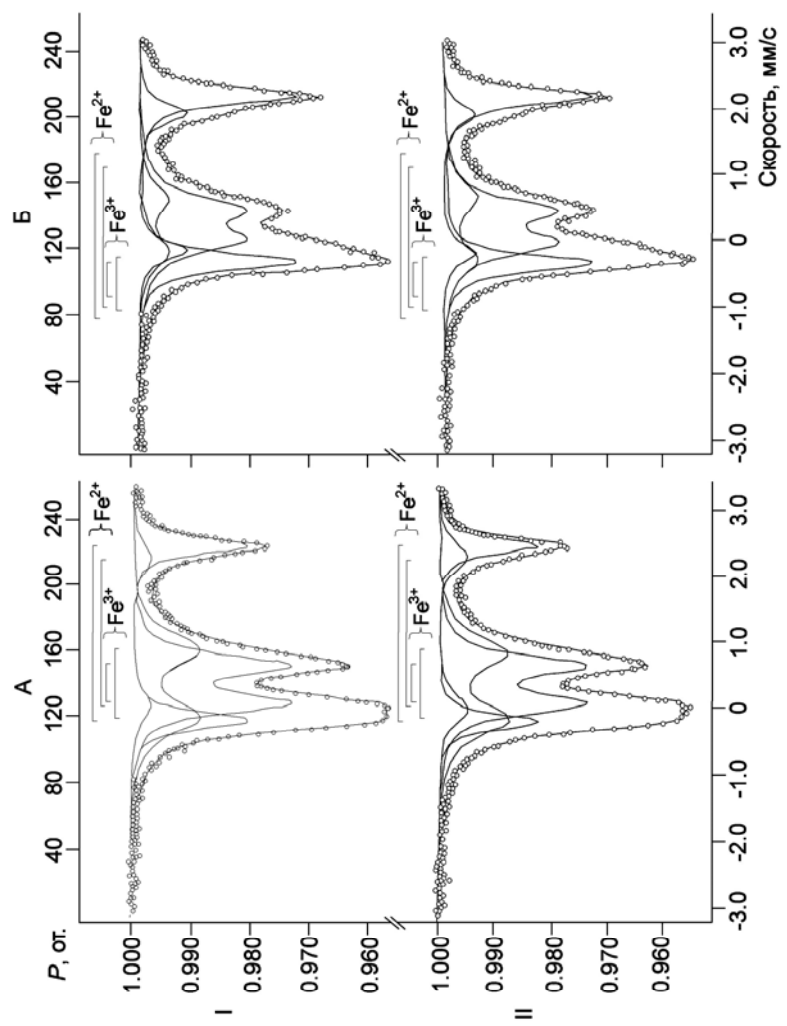
Но в криогидроморфных тундровых почвах фиксируется необычная, прямая связь восприимчивости и гидроморфизма горизонтов. В среднем у неглеевых горизонтов $\chi = 13 \cdot 10^{-8}$, тогда как у глеевых χ возрастает до $(18-19) \cdot 10^{-8}$; различия статистически достоверны при уровне вероятности $P 0,9$. Следовательно, средние значения магнитной восприимчивости неоглеенных горизонтов достоверно ниже восприимчивости оглеенных. Этот парадокс можно объяснить отсутствием маггемита в неглеевых почвах и сохранением более магнитных Fe(II)-минералов в глеевых.

Сохранность литогенных Fe(II)-минералов

Сохранность литогенных Fe(II)-минералов – типичная черта почв со слабым развитием оксидогенеза железа. О формах железа в составе минералов почв тундры Колымской низменности судили по результатам мессбауэровской спектроскопии.

Спектры всех образцов представляют совокупность двух дублетов от ионов Fe^{2+} (D1 и D2) и двух от ионов Fe^{3+} (D3 и D4) в октаэдрических позициях с отличными интенсивностями в разных почвах (рис. 23). Два дублета от ионов Fe^{2+} (D1 и D2) по значениям изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ отвечают характеристикам биотита (Гончаров и др., 1982). Два дублета от ионов Fe^{3+} (D3 и D4) близки характеристикам ожелезненного монтмориллонита (Пермяков, 2005, Cardile et al., 1987). Рентген-дифракционный анализ ила позволил уточнить, что у смектита не индивидуальные частицы,

и. Мессбауэровские спектры образцов криозема глеевого (разр. Т9Р3). А – гор. CR, Б –
Г – исходный, П – обработанный перексидом водорода. Кривые без точек обозначают
ные спектры индивидуальных фаз, с точками – полученных экспериментально.



а он входит в состав смешанослойных образований (слюда-сметит и хлорит-сметит). Подчеркнем, что на спектрах нет секстетов, ответственных за гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ или гетит αFeOOH . Это говорит об отсутствии (гидр)оксидов железа с достаточно крупными и упорядоченными частицами. Нет также и тонкодисперсных частиц (гидр)оксидов Fe: почти у всех образцов (кроме одного) очень низкая краснотность $a^* < 2$.

Слабое развитие криогидроморфных тундровых почв отражается в слабом оксидогенезе железа, т.е. в незначительном выходе железа из решетки силикатов. В переувлажненных криогидроморфных почвах создаются благоприятные условия для консервации даже такого неустойчивого минерала, как литогенный биотит. Все это говорит о низкой роли (гидр)оксидов Fe в формировании морфологических отличий изучаемых почв.

Но в оглеенных горизонтах G частицы биотита сохранились (по данным микроскопического анализа крупных фракций > 50 мкм), хотя содержание железа в нем снижено. Доля Fe в составе биотита составляет 39–52% от валового количества в почве. В оглеенных горизонтах происходит как обезжелезнение биотита, так и редукция Fe(III) в составе смектитсодержащих минералов. После обработки пергидролем доля железа в биотите двух оглеенных почв снижается с 52 до 47% и с 39 до 36%, что согласуется с неустойчивостью этого Fe(II)-минерала. Низкое отношение Fe дит : Fe вал в почвах тундры (0.26–0.32) подтверждает слабое развитие оксидогенеза железа.

Непригодность методов экстракции железа

В гидроморфных почвах сизого цвета с низким значением красноты $a^* < 2$ возможна двоякая ситуация при редукции железа. В одних почвах редукция тонких, наиболее активных частиц (гидр)оксидов железа уже закончилась, и сохранились только наиболее крупные, плохо растворимые оксалатом аммония. Такая ситуация характерна для унаследованного глея, когда для продолжения редукции нет доступного источника Fe(III). В таком *унаследованном* глее критерий Швертмана может быть очень низким (0.00–0.06), как это действительно бывает в почвах южной Канады (McKeague, Day, 1966). Но при *актуальной* редукции Fe(III) в почве образуются и сохраняются Fe(II)-соединения, которые каталитически действуют на растворение (гидр)оксидов железа в реактиве Тамма, и тем самым повышают критерий Швертмана. Естественно, в актуально глеевых почвах при участии каталитических процессов селективность химических вытяжек по отношению к свободным соединениям железа нарушается.

Методы химического экстрагирования пригодны для почв с исходно развитым оксидогенезом железа; в таких почвах оглеение выражается в редукции (гидр)оксидов железа в прошлом либо в настоящее время. Для почв, где содержание (гидр)оксидов железа мало или они вовсе отсутствуют, а количество дисперсных и разупорядоченных Fe-филлосиликатов, напротив, значительно, использование данных химических обработок теряет смысл. Дело в том, при редукции дитионитом слоистых силикатов Fe(III) в решетке редуцируется до Fe(II), и оно переходит в раствор (Бабанин и др., 1995; Cardile et al., 1987; Manceau et al., 2000b; Stucki et al., 1984; 1987). Из Fe(II)-силикатов (например, биотита) железо в значительной мере извлекается оксалатом аммония по Тамму (Келлерман, Цюрупа, 1965). Следовательно из почв с низким содержанием (гидр)оксидов железа оба реактива растворяют главным образом железо из состава филлосиликатов. Упрощенно можно сказать, что Fe(II)-силикаты растворяются преимущественно реактивом Тамма, Fe(III)-силикаты – реактивом Мера–Джексона. Сама идея сравнения химических форм железа для оценки оглеения почв исказится – химическая обработка будет отражать соотношение между растворимыми Fe(II)- и Fe(III)-филлосиликатами.

Возвращаясь к почвам Колымской низменности, можно сказать, что в целом содержание оксалоторастворимых соединений железа высокое: от 0.7 до 4.2%. Количество дитиниторастворимых соединений железа (Fe_2O_3)_{дит} колеблется от 1 до 6%. Но насколько селективно действие вытяжек на этих почвах неизвестно.

Для криогидроморфных тундровых почв Колымы критерий Швертмана как будто применим: его значение выше в горизонтах G, чем CR (B) (рис. 24). Но некоторые факты вызывают сомнение. Например, высокое содержание свободных дитиниторастворимых соединений Fe. В глееземах торфянистых высокое содержание (Fe_2O_3)_{дит} = 1.3–2.0% не согласуется с сизым цветом почв. Следовательно, вполне вероятно снижение селективности дитионит-цитрат-бикарбоната и растворение им не только (гидр)оксидов железа, но и Fe(III)-силикатов

Слабоупорядоченные, легкорастворимые Fe(III)-монтмориллониты составляют основной резерв железа при химическом экстрагировании. Такое влияние реактива Мера–Джексона хорошо известно. Со своей стороны, реактив Тамма быстро растворяет неустойчивый биотит.

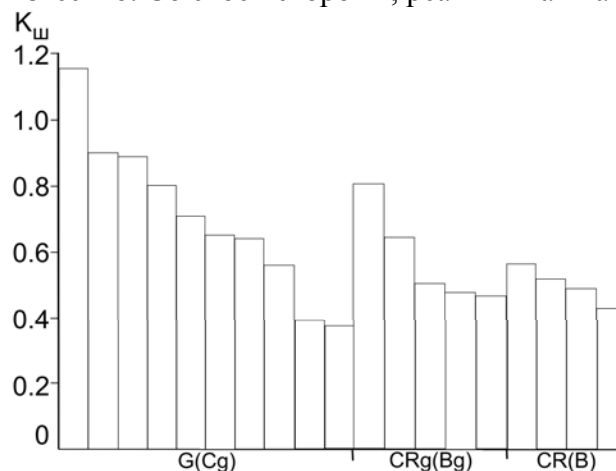


Рис. 24. Величина отношения Fe окс: Fe дит (коэффициент Швертмана) в глеевых (G(Cg)), глееватых (CRg(Bg)) и неглеевых (CR(B)) горизонтах.

Эффективность химических критериев в криогидроморфных почвах связана с другим обстоятельством: различным составом и растворимостью Fe-силикатов. Поэтому смысл химических критериев должен быть согласован с составом экстрагируемых форм соединений железа. Для почв тундры Колымской низменности химический критерий оглеения Швертмана оказался эффективным по чисто формальным причинам, из-за разной растворимости силикатов, в частности биотита, реактивом Тамма, а ожелезненного смектита – реактивом Мера–Джексона. Не случайно значение критерия Швертмана в этих почвах иногда заметно превышает 1, что противоречит условию аддитивности экстрагируемых форм свободных соединений железа.

Таким образом, оксидно-железистая матрица оказывает решающее воздействие на проявление глеегенеза. При большом содержании (гидр)оксидов железа их редукция приводит к радикальному изменению цвета горизонта от теплых к холодным тонам, что характерно для почв Русской равнины. При малом содержании (гидр)оксидов железа редукция Fe может распространяться на неустойчивые Fe-филлосиликаты с минимальным цветовым изменением горизонта. Холодный тон горизонтов обусловлен цветом литогенной матрицы, содержащей небольшое количество (гидр)оксидов железа. Именно такая ситуация характерна для криогидроморфных почв Колымской низменности.

Стоит еще раз подчеркнуть, что при небольшом содержании (гидр)оксидов железа редукция Fe может распространяться на филлосиликаты с минимальным цветовым изменением горизонта, такой процесс, по нашему мнению, оглеением не является. В отличие от оглеения, которое

обычно сопровождается увеличением дисперсности глинистой массы за счет растворения несиликатного Fe, цементирующего агрегаты, редукция Fe в решетке силикатов может приводить к их растворению и уменьшению содержания илистых частиц. В этом отношении редукция Fe в составе силикатов противоположна оглеению в его классическом понимании и требует отдельного пусть предварительного и дискуссионного названия – «редукционный метаморфизм Fe-силикатов».

РАЗДЕЛ 3. СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Загрязнение почв может быть разнообразным. Мы рассмотрим только загрязнение нефтью и тяжелыми металлами, последнее включает аэрогенное и гидрогенное. Степень воздействия на почву сильно различается в зависимости от активности поллютанта.

Наиболее сильно влияет на почву загрязнение нефтью. Соединения железа способствуют деструкции нефти в гидроморфных почвах, при этом они сами видоизменяются. Гораздо слабее на почву влияет аэрогенное твердофазное загрязнение тяжелыми металлами. Выпадая на поверхность почвы, минералы, содержащие тяжелые металлы, медленно реагируют с ее компонентами, представляя собой «химическую бомбу замедленного действия». В составе аэральных промышленных выбросов обычно присутствует магнетит, минерал – способный отражать степень загрязнения почвы тяжелыми металлами. У тяжелых металлов, поступающих в растворенном виде в аллювиальные почвы со сточными водами, активность выше, чем у аэрогенных. В зоне переменного редокс потенциала гидрогенные металлы-поллютанты закрепляются в составе железо-марганцевых конкреций.

Систематическое изучение почв, загрязненных тяжелыми металлами, показало серьезное отличие минералогии железа от фоновых почв. В первую очередь это связано с загрязнением почв техногенным магнетитом. Последствия такого загрязнения разнообразны. Во-первых, магнетит служит носителем различных тяжелых металлов. Во-вторых, методы химического анализа соединений железа, принятые для фоновых почв, благодаря обилию техногенного магнетита теряют свою селективность. Особенно это заметно при использовании реактива Тамма, ориентированного на растворение аморфных и слабоупорядоченных соединений железа.

Роль железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в почвах многогранна (Водяницкий, 1985; Мотузова, 1999; Ладонин, 2002; Орлов и др., 2002). Поведение элементов-сидерофилов с переменной окисленностью (Cr, As, Sb) прямо определяется соединениями железа, участвующими в редокс процессах. Поведение тяжелых элементов с постоянной окисленностью зависит от соединений железа косвенно. В последние годы проведены многочисленные исследования роли соединений железа в закреплении тяжелых элементов в почвах.

Форма участия (гидр)оксидов железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в минеральных и органогенных почвах существенно различается. Если в минеральных почвах при определенном значении E_H (гидр)оксиды железа закрепляют тяжелые металлы и металлоиды, то в органогенных Fe выступает конкурентом с тяжелыми металлами за активные места в функциональных группах органического вещества. Еще один аспект, важный при комплексном загрязнении почвы – влияние органических поллютантов при редукции (гидр)оксидов железа в анаэробных условиях на высвобождение As.

Учитывая активную роль соединений железа, их используют в качестве мелиорантов и геохимических барьеров для закрепления тяжелых элементов.

Глава 7. РОЛЬ РЕДУКЦИИ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В БИОДЕГРАДАЦИИ НЕФТИ В ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Известно, что увеличение содержания в почве различных активных компонентов (включая удобрения) оказывает на ее продуктивность сложное влияние: сначала идет рост, а затем снижение продуктивности. Такая форма графика «доза–эффект» отмечается при загрязнении почв нефтью, многими тяжелыми металлами и другими поллютантами. Графически такая зависимость для нефти показана на рис. 25. Небольшая доза нефти стимулирует развитие биоты и растений за счет

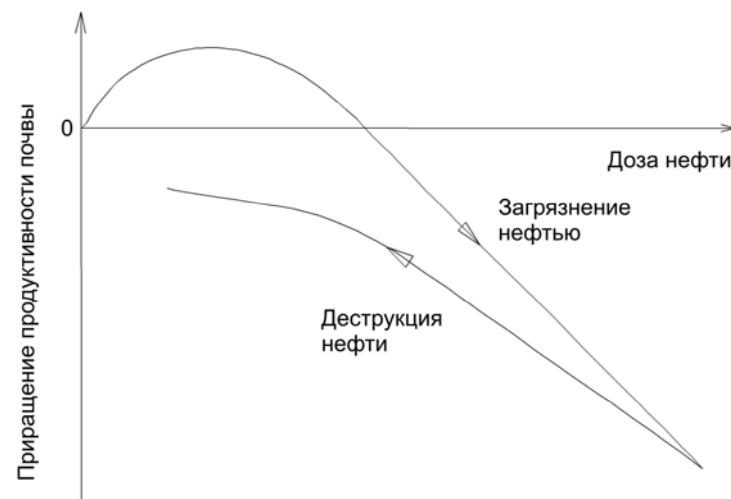


Рис. 25. Зависимость приращения продуктивности почвы от степени загрязнения нефтью и последующей ее деструкции.

обогащения почвы органическим веществом. Но при росте дозы начинается проявление токсичности нефти, которое, в конце концов, делает почву бесплодной. При самопроизвольной деструкции нефти (снижении ее дозы) продуктивность почвы восстанавливается, но не полностью, многие свойства почвы оказываются необратимо искаженными. Мы проследим это на примере соединений железа, которые способствуют техногенному оглеению переувлажненных нефтезагрязненных почв.

Нефть – это жидкий природный раствор, состоящий из большого числа углеводородов разного строения и высокомолекулярных смолисто-асфальтовых веществ. В нефти растворено некоторое количество воды, солей и микроэлементов. Главные элементы в нефти: углерод (83–87%), водород (12–14%), азот, сера, кислород (1–2%).

Углеводороды нефти подразделяются на три класса: 1) парафины (алканы) – насыщенные соединения с прямой или разветвленной цепью; 2) нафтенy (циклоалканы) – насыщенные циклические соединения; 3) ароматические (арены) – ненасыщенные циклические соединения (Орлов и др., 2002). В метано-нафтеновой нефти содержание алканов 40–55%, циклоалканов 35–45%, аренов 5–10%; в метано-нафтенowo-ароматической – алканов 20–40%, циклоалканов 45–60%, аренов 10–35% (Орлов и др., 2002). Токсичность углеводородов увеличивается в том же порядке. Твердые метановые углеводороды (парафины) – не токсичны для живых организмов, но прочно запечатывают все поры, лишая почву кислорода. О токсичности нафтенов сведений почти нет. Наиболее токсичны ненасыщенные ароматические углеводороды (арены).

У разлитой нефти состав резко меняется: в верхних горизонтах сорбируются высокомолекулярные фракции, особенно смолы и асфальтены, а в нижние горизонты и грунтовые воды проникают низкомолекулярные соединения, растворимые в воде. Кольматирование верхних горизонтов наряду с поступлением легкоокисляемых фракций ведет к активизации оглеения переувлажненной почвы. В песчаных почвах нефть впитывается быстрее и меньше сорбируется почвенными частицами, поэтому загрязнение почвенно-грунтовых вод усиливается (Экология..., 1997).

В местах добычи загрязнение почв нефтью осложняется выбросами минерализованных промышленных стоков, буровых растворов, шламов и других химически активных компонентов. Часто в загрязненных почвах образуется вторичное засоление – начинается техногенный галогенез, а также несвойственное гумидным ландшафтам подщелачивание.

В связи с расширением нефтедобычи усугубляются проблемы загрязнения почв при разливе нефти, особенно в местах ее добычи (Пиковский и др., 2003; Геннадиев, Пиковский, 2007). В России центр нефтедобычи перемещается на север в зону повышенного увлажнения, где доминируют торфяные почвы. В местах разлива образуются обширные безжизненные площади. В Ханты-Мансийском автономном округе загрязненные площади занимают десятки тысяч гектар (Трофимов, 2007). В районе Средней Оби максимально загрязнен Нижневартовско-Самотлорский промышленный узел, где сосредоточены основные нефтяные разработки Западной Сибири. Здесь загрязнено около 20 тыс. км² богатых пойменных земель (Нечаева, 2007). Многие аллювиальные почвы имеют легкий гранулометрический состав, способствующий проникновению углеводородов вглубь толщи и последующему загрязнению водоемов.

Несмотря на самоочищение почв от органических поллютантов, без участия человека этот процесс протекает медленно, а особенно на севере, где доминируют гидроморфные почвы. Солнцева (1998) отмечает, что в России микробиологическая деструкция нефти в гидроморфных почвах, изучена гораздо меньше, чем в автоморфных почвах. Существующие технологии рекультивации направлены на ускорение разложения нефти на месте разлива. При этом борются с загрязнением путем дополнительной аэрации почвы, в расчете на активизацию аэробных микроорганизмов, окисляющих углеводороды в присутствии кислорода воздуха. Но на анаэробную деструкцию углеводородов это не влияет. Не удивительно, поэтому что практики пишут о низкой эффективности биопрепаратов-аэробов (Солнцева, 1998).

В загрязненных гидроморфных почвах особую важность приобретает анаэробный распад углеводородов. В северной тайге и в тундре в условиях переувлажнения роль аэробной деградации углеводородов снижается, а анаэробной – возрастает. Процесс анаэробной очистки нефти зависит от многих параметров переувлажненной почвы.

Техногенное оглеение загрязненных нефтью минеральных почв

Различия в механизмах природной деструкции органических поллютантов очень существенны. Если поверхностный загрязненный слой почвы подвергается действию кислорода воздуха, действующего как окислитель, то в нижних переувлажненных слоях деструкция легких, подвижных фракций нефти идет под воздействием анаэробных процессов. Развивается вторичный, техногенный глеегенез. Он может охватывать как почвенный профиль, так и отдельные горизонты в зависимости от глубины проникновения нефти (Солнцева, 1998). Новообразованная восстановительная обстановка в разрезах прекрасно фиксируется морфологически. Интенсивность оглеения минеральных почв со временем нарастает. Вблизи источника загрязнения почва становится ярко синей или сине-зеленой, в щелочной среде техногенное оглеение приводит к оливковым оттенкам. Развитие глеевого процесса фиксируют и при микроморфологическом анализе загрязненных почв (Русанова, 2008).

В отличие от фоновых почв, где оглеение справедливо рассматривается как деградиационный процесс, в минеральных почвах загрязненных нефтью процесс глеегенеза может оцениваться положительно, так как при этом окисляются органические поллютанты. Следовательно, почвовед-эколог заинтересован в усилении техногенного оглеения. С этой точки зрения следует рассмотреть факторы, тормозящие вторичное оглеение. Одним из таких тормозящих факторов может служить дефицит акцепторов электронов в анаэробной системе.

Наиболее активно процесс техногенного глеегенеза развивается в тех (лесо)тундровых ландшафтах, где он соответствует развитию природного педогенеза (Солнцева, 1998). Усилению глеевых явлений способствует уплотнение и набухание загрязненной нефтью почвенной массы. Оглеение активизируется в минеральных почвах северных районов добычи нефти.

Известно, что оглеение минеральных почв сопровождается снижением количества (гидр)оксидов железа и соответствующим ростом содержания редуцированного Fe(II). Оглеение (смена теплых тонов на холодные) развивается в ходе редукции красящих гидроксидов железа, процесса для которого требуется энергия, поступающая от окисления нефти. Таким образом, появление холодных тонов в минеральной почве, загрязненной нефтью, указывает на анаэробное биогенное окисление углеводородов-поллютантов.

Отметим некоторые особенности вторичного оглеения почв. Особенно глубоко нефть проникает в легких почвах. Но в легкой песчаной почве мало активных дисперсных частиц гидроксидов железа, способных выступать в качестве акцептора электронов. Недостаток доступного бактериям Fe(III) тормозит сопряженное окисление углеводородов нефти после того, как запас доступного бактериям Fe(III) израсходован.

В настоящее время на загрязненных участках изучают как аэробную, так и анаэробную биологическую деградацию углеводородов-поллютантов (Barker et al., 1987; Lee et al., 1988; Crbic-Galic, 1991; Acton, Barker, 1992; Cozzarelli et al., 1994; Lynkilde, Christensen, 1992b; Vroblesky, Chapelle 1994; Baedeker et al., 1993; Eganhouse et al., 1993; Salanitro, 1993).

Деструкция углеводородов при техногенном оглеении минеральных почв

В условиях недостатка влаги аэробная биodeградация развивается при участии кислорода воздуха. Напротив, при избытке влаги по мере снижения E_H в почве последовательно развиваются процессы: денитрификации, редукции Mn и Fe, сульфатредукции и, наконец, метаногенеза (Chapelle, Lovley, 1992; Vroblesky, Chapelle, 1994; Lovley, 1995; Водяницкий, Шелоболina, 2007).

Рассмотрим подробнее процесс редукции железа (III). В ходе редукции энергоемкие органические соединения окисляются (в предельном случае до CO_2), что влечет потерю органического вещества в переувлажненной почве. В настоящее время накопилось достаточно данных о потере гумуса в ходе оглеения за счет восстановления (гидр)оксидов железа (Савич и др., 1999). Наиболее ярко это проявляется в рисовых почвах. Выполнен расчет степени окисления органического вещества (в форме CH_2O) за период затопления рисовых почв (Saito, Wada, 1984). Оказалось, что на долю органического вещества, окисленного за счет сопряженной редукции Fe(III), пришлось от 1/3 до 2/3 суммарной продукции CO_2 . В других рисовых почвах доля реакции редукции Fe(III) в процессе деструкции органического вещества составляла от 1/7 до 6/7. В опытах по биологической редукции 18-и почв из разных стран мира найдено, что количество полностью минерализованного углерода прямо коррелирует с содержанием редуцированного железа, коэффициент корреляции Пирсона равен 0.64. Следовательно, влияние редукции Fe(III) на процесс деструкции органического вещества, установленное в почвах со слабым водообменом, оказывается вполне ощутимым. Этот процесс, вредный для фоновых почв, приобретает положительный оттенок в почвах, загрязненных органическими поллютантами.

В торфяно-глеевых почвах при накоплении органических поллютантов в глеевых горизонтах содержание C орг либо остается на уровне контроля, либо снижается (Солнцева, 1998). Объясняют это тем, что глеевый горизонт служат механическим барьером, не пропускающим «крупные молекулы органических загрязнителей» (с. 207). Такое объяснение не достаточно. Глеевый горизонт под слоем торфа часто бывает легкого гранулометрического состава и поэтому не может служить надежным барьером при фильтрации, особенно, легких фракций нефти. Очевидно, что сохранение либо даже уменьшение содержания органического вещества отчасти связано с деструкцией поступающего поллютанта в ходе редукционных процессов в оглеенном горизонте.

Как же протекает биodeградация углеводородов-поллютантов в анаэробных условиях? Природные микроорганизмы используют отдельные фракции нефти в качестве доноров электронов (Lovley et al., 1989; Baedeker et al., 1993; Cozzarelli et al., 1994; Bekins et al., 1999). При попадании нефти почва и подстилающие слои обогащаются моноароматическими углеводородами такими, как бензол C_6H_6 , толуол $C_7H_5CH_3$, этилбензол C_8H_{10} , ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$. В водонасыщенных слоях, загрязненных ароматическими углеводородами, образуются обширные зоны анаэробнозона (Anderson, Lovley, 1997; Lovley, 1997), где Fe(III) становится главным акцептором электронов при окислении органических поллютантов (Anderson, Lovley, 1999; Lovley et al., 1994).

При техногенном оgleении активно окисляются углеводороды-поллютанты. В качестве примера рассмотрим деградационные процессы на месте разрыва нефтепровода в 1979 г. в районе Бемиджи, шт. Миннесота, США. Благодаря легкому гранулометрическому составу (почвообразующая порода на 80–90% сложена средним и тонким песком) около 400 000 л нефти распространилось на большую глубину – более 4 м. На основании многолетнего мониторинга за превращением сырой нефти создана двухмерная, многофакторная модель транспорта растворимых реакционных веществ и последовательного аэробного и анаэробного распада чужеродного органического вещества (Baedeker et al., 1993; Essaid et al., 1995). Моделирование включало кинетику биологического окисления органического вещества за счет аэробных процессов, а также редукцию Mn и Fe и метаногенез. Учитывалось влияние трех микробных популяций: аэробов, редукторов Mn и Fe и метаногенов.

Итак, за 12 лет после аварии деградировало 46% общих растворенных органических соединений. За счет аэробных процессов распалось только 40% растворенных органических соединений. На анаэробную деградацию пришлось остальные 60%. В том числе органические поллютанты деградировали за счет редукции Mn – на 5%, редукции Fe – на 19% и метаногенеза – на 36% (Essaid et al., 1995). Таким образом, за счет (гидр)оксидов железа деградировало 1/5 всех органических поллютантов или 1/3 в анаэробной зоне. Масштабы удаления ароматических углеводородов из грунтовой воды согласуются с накоплением легкого изотопа CO_2 , увеличением содержания Fe(II) и снижением Fe(III) в грунте (Lovley, 2001).

Замещенные ароматические углеводороды окисляются быстро. Так, толуол сравнительно быстро окисляется до CO_2 в зоне, где доминирует редукция Fe(III) при участии бактерий *G. Metallireducens* (Lovley et al., 1989; Lovley, Lonergan, 1990; Anderson et al., 1998; Anderson, Lovley, 1999). Эти же бактерии способны окислять и другие моноароматические соединения, такие опасные поллютанты, как фенол C_6H_5-OH (производное бензола) и его гомолог p-крезол и ряд других ароматических соединений. Они деградируют в условиях редукции Fe(III) в водонасыщенных осадках (Lonergan, Lovley, 1990). Незамещенные ароматические углеводороды (бензол, нафталин) деградируют труднее и не во всех частях зоны железоредукции, а только в некоторых (Anderson et al., 1998). Бензол C_6H_6 относится к самым опасным среди ароматических углеводородов, он окисляется очень медленно. Участие бактерий-железоредукторов *Geothrix Fermentans* окислению бензола помогает мало. Но микроорганизмы семейства *Geobacteraceae* способствуют деградации бензола (Anderson et al., 1998).

Исследования в лаборатории грунта из метаногенной части водонасыщенного осадка показало, что источники акцепторов электронов могут со временем меняться. Уменьшение количества легкоредуцируемых гидроксидов железа приводит к активизации микробной редукции глинистых минералов, обогащенных Fe(III). Внесение глинистой фракции из фоновой части того же осадка, так же как внесение ожезненного каолина и Fe(III)-нонтронита как источников доступного бактериям Fe(III), уменьшило уровень водорода в системе, т.е. развитие метаногенеза. Это было ответом на стимуляцию биологической редукции железа. Без добавок такого снижения содержания водорода не наблюдалось. Это показывает, что глинистая фракция, обогащенная Fe(III)-минералами, существенно усиливает биологическую редукцию Fe(III). Следовательно,

оба потенциальных ресурса биологически доступного Fe(III): слабоокристаллизованные гидроксиды железа и структурное окисленное железо глинистых минералов – используются как акцепторы электронов нативными микроорганизмами-железоредакторами (Shelobolina et al., 2004).

В условиях, когда окисление органического вещества сопряжено с редукцией Fe(III), метаногенез тормозится (Lovley, 2001): концентрация доноров электронов опускается до уровня слишком низкого для метаногенных бактерий. Когда активные гидроксиды железа вносили в метаногенный осадок, содержание в нем метана уменьшилось на 50–100%. При этом внесение гидроксидов железа не снижало скорость деструкции органического вещества, так как уменьшение потока электронов в реакции метаногенеза компенсировалось его ростом в реакции редукции Fe(III). Концентрация водорода была значительно ниже в осадке, обогащенном Fe(III), чем в зоне метаногенеза. Железоредакторы способны «оттеснить» метанопродуцирующие бактерии от главных доноров электронов (Lovley, Phillips, 1986; Lovley, Phillips, 1987; Bond, Lovley, 2002). С глобальной точки зрения редукция Fe(III), способствующая эмиссии CO₂, меньше нарушает исходный баланс газов в атмосфере, чем превращение компонентов нефти в метан, поскольку за индустриальную эпоху в составе атмосферы содержание метана стало значительно выше, чем углекислого газа: прирост 150 и 30% (Мотузова, Безуглова, 2007). Кроме того, метан как парниковый газ в 20 раз опаснее диоксида углерода по вкладу в глобальное потепление (Глаголев и др., 2008).

На полигоне Бемеджи установлено, что в зоне анаэробно-активизации процесса деструкции органических поллютантов начинается не сразу, а по прошествии четырех лет. Это относится как к зоне Fe(III)-редукции, так и метаногенеза. Но имеются различия в скоростях процессов. Редукция Fe(III) развивается быстро и достигает максимума через 10 лет, тогда как метаногенез нарастает медленно и не достигает максимума за весь 12-летний период наблюдений (Essaid et al., 1995). Таким образом, при ремедиации загрязненных почв, целесообразно активизировать процесс Fe(III)-редукции. Например, внесение обогащенных Fe(III) глинистых минералов в метаногенный осадок Бемеджи стимулировало биологическую деструкцию углеводородов-поллютантов, что характеризует важность источника Fe(III) для микроорганизмов-железоредакторов.

В переувлажненных почвах, где присутствуют микроорганизмы-железоредакторы, причиной медленной анаэробной деструкции органических поллютантов, особенно в торфяных почвах, может быть дефицит доступных для бактерий Fe(III)-минералов. Стимулировать анаэробную деструкцию поллютантов можно внесением в торфяник глинистой почвы, содержащей Fe(III)-минералы.

Превращение гидроксидов железа в анаэробных условиях

Диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии *Geobacter* и *Shewanella* выделены из гидроморфных почв и водонасыщенных осадочных пород (Balashova, Zavarzin, 1980; Lovley, 1987; Lovley, Phillips, 1988). Они способны окислять глюкозу до ацетата и углекислоты с восстановлением Fe(III). Члены семейства *Geobacter* доминируют среди бактерий железоредакторов в водонасыщенных почвах и осадках, в частности, размножаются в осадках, где редукцию гидроксидов железа стимулируют углеводороды-поллютанты. Их широко используют при моделировании биологического восстановления металлов (Водяницкий, Шелоболкина, 2007). После редукции железа в почвах формируются тонкие частицы биогенных минералов магнетита и сидерита (Заварзина и др., 2003). В одном из опытов железоредуцирующие бактерии культивировали в среде с аморфной гидроокисью Fe(OH)₃. В результате биологической редукции магнитная восприимчивость почвы резко возросла с $(35–55) \cdot 10^{-8}$ до $(50000–65000) \cdot 10^{-8}$ м³/кг за счет образованного магнетита Fe₃O₄. Иногда увеличения магнитной восприимчивости почвы не было из-за образования слабомагнитного сидерита FeCO₃.

С участием железовосстанавливающих бактерий изучали редукцию гематита, нескольких видов гетита, ферригидрита и рентгеноаморфной гидроокиси Fe (Roden, 2003; Roden, Zachara, 1996). Опыты проводили при разной исходной концентрации (гидр)оксидов железа в суспензии: от 10 до 100 мМ/л. Степень восстановления минералов прямо зависит от их удельной поверхности: между скоростью бактериального восстановления (гидр)оксидов железа и их удельной поверхностью найдена строгая линейная зависимость ($r^2 = 0.947$).

Модельные опыты показывают, что в ходе редукции гидроксидов железа происходят различные минералогические превращения. Отмечено значительное различие в минералогии продуктов редукции гидроокиси железа (Fredrickson et al., 1998; Hansel et al., 2003). Возможно образование биогенных Fe(II)-минералов. Среди них магнетит, сидерит, в присутствии фосфора – вивианит и грин раст. Не все эти минералы выдерживают периодически возобновляемое зимнее окисление.

Практические результаты получены на полигоне разлитой нефти в Бемеджи. Благодаря редукции на загрязненном участке значительно изменился состав соединений железа. Об этом свидетельствуют содержание и формы железа, а также минералогический состав глинистой фракции в контроле и в редуцированной загрязненной породе. Отдельно анализировали магнитные и немагнитные глинистые частицы. В немагнитной части изучали тонкую (< 1 мкм) и крупную (1–2 мкм) илистые фракции. Определяли как валовое содержание железа, так и Fe(II) в 0.5 М HCl вытяжке. Минералогический состав исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-100C, оснащенном энергодисперсионным спектрометром Kewex-51000 (Shelobolina et al., 2004).

Обращает на себя внимание различие в содержании тонких фракций (табл. 21). В области загрязнения вдвое увеличилась доля магнитных тонких частиц. Очевидно, это связано с увеличением содержания магнетита за счет редукции и распада неустойчивых гидроксидов Fe(III) и Mn(IV): ферригидрита и вернадита, которых уже не стало в области загрязнения. Резко возросло содержание Fe(II) в области загрязнения: в 2–3 раза в немагнитной глинистой фракции и 7 раз в магнитной фракции. Причина – новообразование магнетита. Но отношение Fe(II) : Fe вал, равное 0.78–0.90, выше такового для магнетита (0.33), следовательно, произошла также редукция Fe(III) в решетке глинистых минералов.

Таблица 21. Содержание железа (%) и минералогический состав глинистой фракции в контроле и в редуцированном загрязненном осадке (Shelobolina et al., 2004)

Фракции	Размер, мкм	Доля, %	Fe(II)	Fe вал	Fe(II) Fe вал	Минералы
Контроль						
Магнитная	<2	5.2	0.61	1.70	0.39	Магнетит, филлосиликаты, гетит, ферригидрит, Fe-вернадит
Немагнитная	<1	92.8	0.91	3.41	0.27	Филлосиликаты, гетит, ферригидрит, лепидокрокит
	1–2	2.0	0.36	1.31	0.28	Кальцит, Са-фосфаты, филлосиликаты, гетит, ферригидрит
Редуцированный загрязненный осадок						
Магнитная	<2	9.9	4.09	4.55	0.90	Са-фосфаты, магнетит, филлосиликаты

Немагнитная	<1	68.9	2.00	2.22	0.90	Филлосиликаты, тридимит, гетит, лепидокрокит
	1–2	21.3	0.95	1.22	0.78	Филлосиликаты, кальцит, тридимит

Как отмечалось, редукция сильноожеелезненных филлосиликатов ведет к их разрушению (Водяницкий, 2007; Stucki et al., 1984), что отражается в снижении доли частиц тонкой немагнитной глины, а редукция слабоожеелезненных филлосиликатов – к росту отношения Fe(II) : Fe вал. Изменение гранулометрического состава немагнитных глинистых частиц (количество тонких частиц уменьшилось на 24%, а крупных – увеличилось на 19%) связано с разрушением железосодержащих глинистых минералов в результате редукции Fe(III). Их разрушение фиксируется также по значительному накоплению тридимита SiO₂ – продукта преобразования кремния, освободившегося из состава распавшихся глинистых минералов.

Негативное влияние новообразованного Fe(II) на редукцию гидроксидов железа

Дисперсных, аморфных и слабоокристаллизованных соединений железа в минеральных почвах во много раз меньше, чем крупных и окристаллизованных, которые не поддаются биологической редукции. Крупные кристаллы оксидов железа сохраняются даже в высокоредуцированных метаногенных осадках. Только слабоупорядоченные гидроксиды железа (ферригидрит и фероксигит) обеспечивают развитие редукции железа и, следовательно, деструкцию органических поллютантов. Но если в почвах таких гидроксидов мало, то важно, чтобы все небольшие источники акцепторов электронов были использованы полностью.

Степень редукции оксидов железа говорит о масштабах очистки почвы от органических поллютантов и может служить индикатором. Редукция гидроксидов железа в «закрытой» системе (что отвечает почвам в условиях слабого водообмена) приводит к важным последствиям. Подщелачивание среды, образование новых минералов – все это инициирует трансформацию органических поллютантов и рост диссимиляционных металлоредуцирующих бактерий. Однако образующееся Fe(II) может тормозить развитие начавшейся редукции железа за счет автоторможения. Основная причина замедления бактериальной редукции гетита – адсорбция или осаждение Fe(II) на поверхности оксидов и клеток бактерий железоредукторов *Geobacter* и *Shewanella* (Roden, Urrutia, 2002). Особенно это проявляется при отсутствии в системе электронных челноков и хелатов для Fe(III), когда значительная доля новообразованного Fe(II) ассоциирована твердой фазой (Roden, Urrutia, 2002). Насыщение поверхностных гидроксильных групп гидроксидов железа сорбированным Fe(II) блокирует редукцию частиц гидроксидов железа из-за ограничения доступа редуктазы к реакционным местам гидроксидов. Под «сорбированным Fe(II)» понимают не только поверхностные комплексы, но и осадки, поскольку в обоих случаях Fe(II) взаимодействует с поверхностью частиц гидроксидов железа. При высокой дозе фосфатов в среде образуется поверхностный осадок Fe(II)-PO₄, т.е. вивианит Fe₃(PO₄)₂. Очень убедительно негативная роль сорбированного Fe(II) доказана в опыте, когда отмытый от Fe(II) гетит вновь редуцировали свежими клетками *S. algae* (Roden, Zachara, 1996), через 3 сут содержание Fe(II) увеличилось в 4 раза. Этот опыт доказывает ингибирующее влияние поверхностно закрепленного Fe(II) на биологическую редукцию частиц гидроксидов железа.

Имеет место и еще один нежелательный эффект: при участии Fe(II) активный ферригидрит превращается в относительно инертный гетит (Yee et al., 2006). Превращение в гетит идет через фазу растворения ферригидрита, процесс который каталитически ускоряется с участием Fe(II).

Снижение редукционной активности гидроксидов железа хорошо объясняет результаты многочисленных опытов, при которых биологическая редукция захватывает всего 1–10% всех гидроксидов железа. С этим явлением также связано сохранение значительного количества кристаллов гидроксидов железа в анаэробных минеральных почвах и осадках.

Но негативная роль Fe(II) этим не ограничивается, теряют активность и клетки бактерий-железоредукторов. Функциональные группы на поверхности клетки несут отрицательный заряд при нейтральном pH, в результате чего сорбируют катионы металлов. Следовательно, поверхность клеток бактерий железоредукторов, так же как поверхность гидроксидов железа, представляет собой геохимически активные фазы, прочно связывающие биогенное Fe(II). Действительно, у *S. algae* (как и у *G. metallireducens*) сорбционная емкость по отношению к Fe(II) (около 0.1 мМ/г) сравнима с емкостью синтетического гетита (0.25 мг/кг). Это означает, что насыщение клеток железоредукторов двухвалентным железом снижает активность внешнебренной редуктазы и ингибирует редукцию гидроксидов железа. Удаление новообразованного Fe(II) из почв с промывным режимом активизирует процесс редукции гидроксидов железа.

При застойном режиме влажности ситуация с железом складывается сложнее. Хотя лабораторные опыты говорят о самоторможении редукции гидроксидов железа и быстром ее завершении, в реальных условиях ситуация иная. Для развития железоредуцирующих бактерий необходима положительная температура, выше 5–10°C (Кауричев, Орлов, 1982, Савич и др., 1999). При охлаждении почв редукция Fe(III) сменяется противоположным спонтанным процессом – оксидогенезом железа. В почвах с контрастным температурным режимом в течение года идут колебательные реакции редукции ↔ окисления. При участии новообразованного Fe(III) возобновляется сопряженная реакция окисления органических поллютантов.

Данных о сезонной вариации редокс потенциала E_H в ряде почв, где весенне-летнее снижение E_H сменяется зимним его увеличением, много. При круглогодичном мониторинге авторы отмечают специфический цвет почв, образующийся в зимний период. Козловский и Корнблум (1972), анализируя почвы Волго-Ахтубинской поймы, увидели, что перезимовавшие оливково-серые и охристо-бурые наносы приобретают ржаво-бурую или коричнево-бурую окраску. Ковалев (1985) фиксирует смену минералов железа в болотах Белоруссии, где летний карбонат – сидерит сменяется зимними оксидами: гематитом и магнетитом. Ногина с соавт. (1968) отметили повышенный оксидогенез железа в мерзлотных почвах Забайкалья. Смирнов (1978) связывает необычно высокую магнитную восприимчивость сибирских черноземов с масштабным образованием магнетита при отрицательных температурах. Таким образом, в холодных странах кратковременное летнее оглеение сменяется длительным зимним оксидогенезом.

Колебательный сезонный процесс редукции–окисления оказывается полезным при ограниченных ресурсах активных форм гидроксидов железа в почвах с застойным режимом влажности. Зимний этап окисления Fe(II) восстанавливает запасы (гидр)оксидов железа, которые летом при участии бактерий-железоредукторов способны служить акцепторами электронов в сопряженной реакции окисления органических поллютантов. Таким образом, достаточно небольшого количества активных частиц (гидр)оксидов железа в переувлажненных, загрязненных нефтью почвах со слабым водообменом, чтобы началась колебательная реакция редукции–окисления Fe. Но при промывном режиме влажности, когда Fe(II) удаляется из профиля, масштабы зимнего оксидогенеза будут снижаться.

Отметим еще одно важное следствие техногенного оглеения нефтезагрязненных почв: снижение в криоземах верхней границы мерзлоты (Русанова, Денева, 2004). Это положительный результат техногенного оглеения. Оттаивание верхней толщ удлиняет продуктивный теплый

период, способствует активизации биоты и зарастанию пораженной территории. Причины понижения границы мерзлоты не обсуждаются. Вероятно, их несколько. Во-первых, загрязненная нефтью почва становится чернее и лучше прогревается в дневной период. Во-вторых, аэробное окисление углеводов разогревает почву. В-третьих, возможно выделение энергии в ходе зимнего спонтанного окисления Fe(II) до Fe(III).

Контроль состояния железа в переувлажненных загрязненных почвах

Солнцева (1998) считает, что почвы в районах добычи нефти следует изучать по двум направлениям: 1) разовой оценки современного состояния почв, основанной на инвентаризации морфологических свойств и геохимического состояния; 2) длительного контроля за временным изменением геохимических процессов с прогнозом изменения свойств почв.

Особый научный интерес представляет второе направление. Оно должно включать больший набор параметров, изучаемых в условиях природного стационара. Такой стационар организован в районе Бемиджи, шт. Миннесота (США), где после пролива нефти наблюдения ведутся более 20 лет.

В рамках мониторинга загрязненных нефтью почв предлагается следующий перечень анализов (Солнцева, 1998): водная вытяжка, pH, C орг и содержание битумных веществ, групповой состав полициклических ароматических углеводородов, обменные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ , Al^{3+}), емкость катионного обмена, гидролитическая кислотность, элементы питания (K_2O , NH_4 , NO_3 , P_2O_5), подвижные формы элементов (Fe, Al, Mn, Si), валовой силикатный анализ, мезо- и микроморфологический анализы, микроэлементы.

Учитывая важную роль соединений железа в деструкции органических поллютантов в переувлажненных почвах, дополним и уточним этот список. При изучении техногенного оглеения минеральных почв можно использовать те же методики анализа почв, что и природного, в частности – определение оксалорастворимого железа Fe окс. Так, в целинных лесных суглинистых почвах, содержание Fe окс увеличивается в верхнем, загрязненном нефтью горизонте. За 3.5 года развития вторичного глеегенеза в верхней части профиля содержание Fe окс возросло в среднем в 2.7 раза, а в нижних горизонтах, где оглеение выражено слабее – в 1.9 раза (Солнцева, 1998). На основе этого делается вывод об увеличении подвижности железа. Мы этот вывод можем конкретизировать, зная, что количество Fe окс зависит от Fe(II). Следовательно, при техногенном оглеении увеличение редуцированного Fe(II) имеет два следствия. Во-первых, снижается доля активных дисперсных частиц гидроксидов железа, выступающих в качестве акцепторов электронов. Во-вторых, Fe(II), сорбируясь на поверхности частиц гидроксидов железа, блокирует их дальнейшую редукцию.

Кроме того, следует выполнять другой традиционный анализ: определить содержание дитиониторастворимых форм железа. Отношение Fe окс : Fe дит весьма полезно, как показатель участия железа в процессе редукционного разложения органических поллютантов.

При стационарных исследованиях необходимы и более сложные анализы: мессбауэровская спектроскопия для определения форм соединений железа и магнитная восприимчивость для определения содержания новообразованного магнетита.

Вместо состава микроэлементов желательно определить содержание тяжелых металлов, поскольку нефть содержит некоторые из них. Речь идет о ванадии, никеле, галлии, молибдене. Кроме них, важно знать содержание меди и цинка, так как у этих элементов увеличивается подвижность при попутном засолении почвы. В силу дисбаланса между химическими элементами в почве, растения на загрязненных участках больше накапливают Ti, V, Cr, Ni и меньше потребляют биогенных и щелочноземельных элементов: P, Mn, Ca, Mg, Sr (Нечаева, 2007).

В районах нефтедобычи аллювиальные почвы загрязнены наилком. Сильно загрязнены тяжелыми металлами наилки пойменных почв в Среднем Приобье. В этих наилках содержание V и Cr достигает 50–150 мг/кг, Ni и Cr – 10–50 мг/кг, Co и Pb – 5–25 мг/кг (Нечаева, 2007). В результате наилки, которые традиционно считались носителями плодородия, в районах нефтяных разливов, становятся источником загрязнения аллювиальных почв. Необходимость контроля за содержанием тяжелых металлов в загрязненных нефтью почвах отмечают и другие исследователи (Елсаков, Денева, 2007; Опекунова, Кукушкин, 2007). При этом подчеркивается важность знания регионального фона. Например, Западная Сибирь для ряда металлов представляет собой отрицательную геохимическую аномалию и сравнение загрязненных местных почв с кларковыми значениями не имеет смысла. Следовательно, предметом мониторинга должны быть тяжелые металлы.

Глава 8. НАКОПЛЕНИЕ МАГНЕТИТА В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Химические свойства магнетита

Хорошо известно, что почвы, загрязненные тяжелыми металлами, отличаются повышенной магнитной восприимчивостью. Это установлено для городских почв Москвы, Перми, Ижевска (Иванов, 2003; Гладышева, 2007; Страдина, 2008; Водяницкий, Васильев, Лобанова, 2009), для окрестностей Череповца (Водяницкий и др., 1995) в России, в городах Польши (Magiera et al., 2002; 2007), Великобритании (Maher, 1986), Франции (Lecoanet et al., 2001; 2003), Китая (Lu, Bay, 2006; Yang et al., 2007) и других стран. Поэтому оказываются эффективными «магнитные критерии техногенности» загрязненных почв (Williams, Cooper, 1990; Водяницкий, 2008). Повышенную магнитную восприимчивость почв обеспечивает техногенный магнетит Fe_3O_4 (Бабанин и др., 1995; Иванов, 2003).

Изучение техногенного магнетита позволило расширить границы значений магнитной восприимчивости оксида. Если у природных магнетитов восприимчивость изменяется от 40000 до $100000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, то у техногенного она ниже, вплоть до $10000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Следовательно, величины магнитной восприимчивости магнетита в почвах могут изменяться в 10 раз. Градация магнитной восприимчивости магнетита в почвах: низкая $< 30000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$; средняя $(30000-60000) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$; высокая $> 60000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Почвы, загрязненные тяжелыми металлами, обычно изучают экстракционными методами анализа. Между тем, присутствие магнетита сильно изменяет экстрагируемость оксалатом соединений железа и связанных с ними тяжелых металлов. В результате селективность оксалата к аморфным соединениям железа снижается. Это связано с двумя причинами. Во-первых, магнетит сам хорошо растворим оксалатом аммония при этом, не будучи аморфным соединением, завышает значение $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}$, относимое к аморфным соединениям (Rhoton et al., 1981). Во-вторых, Fe^{2+} в составе магнетита обладает каталитическим действием, ускоряя растворение оксалатом таких хорошо окристаллизованных оксидов, как гематит (Водяницкий, 2001; 2003), что еще сильнее завышает величину $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}$. В результате селективность реактива Тамма по отношению к аморфным соединениям железа будет нарушаться. Это повлечет за собой два последствия. Критерий Швертмана $K_{\text{Ш}} = \text{Fe окс} : \text{Fe дит}$ как показатель гидроморфизма почв и доля тяжелых металлов, ассоциированная с аморфными соединениями железа, будут завышены.

Разработана методика определения наиболее активной части магнетита, растворимого оксалатом. Методика основана на работах (Rhoton et al., 1981; Walker, 1983; Водяницкий, 1989; 2001; 2003; Водяницкий, Моргун и др., 2009). Подробно механизм растворения магнетита оксалатом разобран в работе (Blesa et al., 1987). В данной методике растворимость магнетита контролируется по снижению магнитной восприимчивости почвы после обработки реактивом Тамма. Определение магнитной восприимчивости выполняли на каппа-бридже KLY-2. Вначале определяли магнитную восприимчивость исходных образцов почвы $\chi_{\text{исх}}$, а затем остатков почвы после обработки кислым оксалатом аммония $\chi_{\text{окс}}$.

Величина магнитной восприимчивости растворимых соединений железа представляет собой разницу между значениями χ , нормированную на содержание экстрагированного железа. Магнитная восприимчивость растворимых оксалатом соединений железа $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}}$ равна:

$$\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}} = 100(\chi_{\text{исх}} - \chi_{\text{окс}}) / (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}.$$

Магнитная восприимчивость растворимых соединений железа зависит как от восприимчивости магнетита Fe_3O_4 , так и от восприимчивости слабомагнитных (гидр)оксидов железа. Выразим магнитную восприимчивость растворимых оксалатом соединений железа как сумму двух слагаемых: восприимчивости сильномагнитного магнетита и слабомагнитных (гематита, гетита, ферригидрита и др.) минералов с учетом их содержания:

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}} \cdot \chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}} \cdot \chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}}} + \\ + (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сл.магн}} \cdot \chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сл.магн}}}$$

Магнитная восприимчивость магнетита колеблется от $40000 \cdot 10^{-8}$ до $100000 \cdot 10^{-8}$ м³/кг (Mullins, 1977). Близка к минимальному уровню средняя магнитная восприимчивость техногенного магнетита, выделенного из почв $(40500 \pm 10200) \cdot 10^{-8}$ м³/кг, тогда как восприимчивость литогенного магнетита превышает $100000 \cdot 10^{-8}$ м³/кг (Загурский, 2008). Таким образом, для расчета магнитной восприимчивости магнетита в первом приближении можно взять величину $40000 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Магнитная восприимчивость слабромагнитных соединений железа на несколько порядков ниже и составляет для гематита $(27-63) \cdot 10^{-8}$, для гетита $(12-63) \cdot 10^{-8}$, для лепидокрокита $(50-75) \cdot 10^{-8}$ м³/кг (Mullins, 1977). В качестве средней магнитной восприимчивости слабромагнитных минералов железа принята величина $65 \cdot 10^{-8}$ м³/кг (Mullins, 1977). Округлив ее, примем значение $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{сл.магн}}} = 70 \cdot 10^{-8}$ м³/кг.

Подставив значения восприимчивости $40000 \cdot 10^{-8}$ м³/кг для магнетита и значение $70 \cdot 10^{-8}$ м³/кг для слабромагнитных минералов железа и выразив содержание растворимого магнетита $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}}$ в долях единицы, перепишем уравнение:

$$\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}} = 40000 \cdot 10^{-8} [(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}}] + 70 \cdot 10^{-8} [1 - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}}].$$

Из этого уравнения подсчитываем примерное количество растворимого магнетита $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}}$ в долях единицы от содержания соединений железа, растворимых оксалатом:

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}} = [\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}} - 70 \cdot 10^{-8}] : 39930 \cdot 10^{-8}.$$

Теперь остается только определить содержание растворимого магнетита в почве в процентах:

$$C_{\text{магн}} = (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}.$$

Данную методику можно использовать для определения содержания растворимого оксалатом магнетита в почвах, где валовое содержание магнетита не известно. Если такие данные есть, то точность расчета растворимого магнетита можно повысить за счет использования известного значения содержания магнетита в почве. Например, для образцов городских почв г. Чусовой, где есть данные о содержании валового магнетита $C_{\text{вал. магн}}$, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии. Не трудно подсчитать в образце величину магнитной восприимчивости данного магнетита $\chi_{\text{магн}}$, если известна магнитная восприимчивость почвы и остальных (слабромагнитных) частиц почвы. Они связаны между собой уравнением:

$$\chi_{\text{почва}} = \chi_{\text{магн}} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{вал. магн}} + \chi_{\text{ост}} \cdot (1 - (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{вал. магн}}),$$

где $\chi_{\text{ост}}$ – магнитная восприимчивость слабромагнитного остатка почвы. Судить о величине восприимчивости остатка можно по значениям χ таких широко распространенных минералов, как кварц (–0.6), ортоклаз и кальцит (–0.5), каолинит (–0.5), мусковит (1–5), монтмориillonит ($3 \cdot 10^{-8}$ м³/кг) (Mullins, 1977). Как видно, магнитная восприимчивость основных минералов почв варьирует около нуля, влиянием несколько более магнитных (гидр)оксидов железа можно пренебречь из-за малой концентрации в остатке. Исключение вклада остатка обосновано при заметном содержании магнетита в почве или горной породе. Для горных пород доказано, что влиянием слабо магнитного остатка можно пренебречь при содержании магнетита больше 0.1% (Физические свойства..., 1976). Поэтому вторым слагаемым в последнем уравнении можно пренебречь. Тогда восприимчивость магнетита равна:

$$\chi_{\text{магн}} \approx \chi_{\text{почва}} : (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{вал. магн}}.$$

Затем значение ($\chi_{\text{магн}} = 70 \cdot 10^{-8}$) подставляется в качестве коэффициента в уравнение для подсчета содержания растворимого магнетита $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{магн}}$.

Содержание наиболее активного, растворимого оксалатом магнетита в почвах г. Чусовой и в аллювиальных почвах г. Пермь рассчитывали на основе последнего уравнения. Расчет содержания растворимого магнетита в почвах Ревдинской техногеохимической аномалии, для которых нет данных по валовому содержанию магнетита, вели по упрощенной схеме.

Магнетит в городских почвах

Исследование загрязненных почв особенно актуально для промышленных зон Урала. В связи с этим анализировали загрязненные почвы в городах Пермского края, и на территории техногенной геохимической аномалии в Свердловской обл.

Почвы г. Чусовой. Город Чусовой – один из центров металлургического производства в Пермском крае. Валовой выброс загрязняющих веществ (более 70 наименований) в атмосферу от стационарных источников промышленных предприятий г. Чусовой в 2005 г. составил 24,7 тыс. т. Основным источником поступления тяжелых металлов в природную среду – металлургическое предприятие ОАО «Чусовской металлургический завод». Частицы атмосферных выбросов этого предприятия содержат тяжелые металлы, которые накапливаются в почвенном покрове города (Пермская область..., 1997). Кроме того, почвы загрязнены шлаками металлургического завода, они разбрасывались на некоторых городских участках, формируя техноземы.

Изучали разрезы в шести почвах. На о. Закурье на р. Чусовая анализировали три аллювиальные серогумусовые почвы (разр. 2, 3, 5). На надпойменных террасах р. Чусовая изучали почвы на карбонатных отложениях. Одна из них дерново-подзолистая почва в лесопарке Нового города на левом берегу (разр. 1). Две других правом берегу реки в Старом городе: урбозем в сквере (разр. 4) и технозем возле Дома культуры металлургов (разр. 6).

На территории города преобладают суглинистые почвы с нейтральной реакцией среды; кроме дерново-подзолистой почвы (разр. 1), где верхние горизонты подкислены. Максимальное содержание С орг отмечено в техноземе (до 30%), что связано с попаданием частиц угля. Содержание подвижного фосфора и доступного калия низкое.

В табл. 22 представлены все аналитические данные. Среди них содержание магнетита $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{вал}}$ и гематита $(\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{вал}}$, определенные методом мессбауэровской спектроскопии, а также отношение магнетита к сумме оксидов магнетит + гематит $M : (M+Г)$. Кроме того, в таблице приведено содержание химически экстрагируемых форм соединений железа: растворимых оксалатом $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}$, дитионитом $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{дит}}$ и их отношение (критерий Швертмана) $\text{Fe окс} : \text{Fe дит}$. Приведена магнитная восприимчивость почвы до $\chi_{\text{исх}}$ и после $\chi_{\text{кон}}$ обработки оксалатом и разница $\Delta\chi = \chi_{\text{исх}} - \chi_{\text{кон}}$. В качестве важных расчетных параметров даны магнитная восприимчивость валового $\chi_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{вал}}}$ и растворимого оксалатом $\chi_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{окс}}}$ магнетита, а также доля растворимого магнетита от валового $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{окс}} : (\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{вал}}$.

Магнетит в почвах диагностируется мессбауэровской спектроскопией при содержании свыше 0.4% и при магнитной восприимчивости экстрагируемых оксалатом оксидов железа $\chi_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}} > 6000 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. В аллювиальных почвах на о. Закурье магнетит и гематит обнаружены только в верхнем слое почвы, тогда как на глубине 29–39 см эти оксиды не выявлены.

Аналогичная ситуация в дерново-подзолистой почве в Новом городе, где магнетит и гематит фиксируются только в гор. А1 (3–12 см), тогда как в нижележащих горизонтах они не обнаружены. В урбоземе анализировали поверхностные образцы, отобранные из трех прикопок, на

расстоянии 5 м друг от друга. Магнетит и гематит обнаружены во всех образцах, при этом магнетита (1.45–2.58%) было больше, чем гематита – 0.63–0.90%. В техноземе магнетит и гематит присутствуют вплоть до глубины 94 см, хотя их содержание с глубиной уменьшается.

Таблица 22. Содержание оксидов железа (%) и химически растворимых форм – оксалатом (окс) и дитионитом (дит), магнитная восприимчивость χ (10^{-8} м³/кг) до и после обработки оксалатом почв, а также расчетные показатели

Горизонт	Глубина, см	Fe ₂ O ₃		Fe окс / Fe дит		χ _{окс}	Δχ	χ _{(Fe₃O₄) окс}		(Fe ₃ O ₄)		χ _{(Fe₃O₄) вал}	$\frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{окс}}}{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{вал}}}$	M (M+Γ)	
		вал	окс	лит	вал			окс	вал						
Разр. 2. Аллювиальная серогумусовая о. Закурье															
AY1	5-28	6.00	0.69	1.97	0.35	126	82	44	6377	0.14	0.40	31500	0.35	0.30	0.57
Разр. 3. Аллювиальная серогумусовая о. Закурье															
AY2	24-39	6.23	0.63	2.86	0.22	77	54	23	3651	0.06	0.00	—	—	0.87	0.00
Разр. 5. Аллювиальная серогумусовая о. Закурье															
AY1	0-12	6.14	0.79	2.26	0.35	359	222	137	17340	0.30	0.80	44900	0.37	0.60	0.57
Разр. 1. Дерново-подзолистая Новый город															
AY1	3-12	4.71	0.83	2.96	0.28	224	139	85	10240	0.27	0.70	32000	0.39	0.40	0.64
EL	12-27	5.07	0.44	2.44	0.18	32	16	16	3636	0.04	0.00	—	—	0.00	0.00
BT1	59-85	7.53	0.26	4.33	0.06	16	9	7	2690	0.02	0.00	—	—	0.00	0.00
Разр. 4. Урболизом Старый город															
U1	3-30	9.00	3.46	4.61	0.75	792	421	371	10720	1.02	2.20	36000	0.46	0.90	0.71
U1	3-16	9.00	3.56	4.09	0.87	946	414	532	14940	1.44	2.58	36700	0.56	0.90	0.74
U1	3-18	7.40	1.70	3.03	0.56	536	285	251	14765	0.68	1.45	36900	0.47	0.63	0.70
Разр. 6. Технозем Старый город															
U1	0-18	13.00	4.38	4.66	0.94	1494	660	834	19040	2.40	4.30	34700	0.56	2.60	0.62
U2	18-90	7.00	1.06	3.79	0.28	487	319	168	15850	0.31	0.90	54100	0.34	2.04	0.32
U3	80-94	4.73	0.63	3.00	0.21	974	845	129	20476	0.20	1.52	64100	0.13	0.53	0.74

Примечание. Прочерк в столбце $\chi_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{вал}}}$ связан с отсутствием в почве диагностируемого мессбауровской спектроскопией магнетита. M : (M+Г) – отношение магнетит : (магнетит+гематит).

Зависимость удельной магнитной восприимчивости почвы от содержания в ней магнетита показано на рис. 26. Как видно, почти все точки хорошо ложатся на прямую ($R^2 = 0.986$). Высокая корреляция подтверждает строгую зависимость магнитной восприимчивости почвы только от концентрации магнетита, т.е. адекватности уравнения $\chi_{\text{почва}} = \chi_{\text{магн}} \cdot C_{\text{магн}}$. Следовательно, участие слабомагнитного остатка почвы не существенно. Единственное исключение – образец 28 из нижнего горизонта технозема, положение которого на рис. 26 не показано; оно оказалось вне общей зависимости, так как в нем у магнетита магнитная восприимчивость ($64100 \cdot 10^{-8}$) много выше среднего уровня $(38300 \pm 2700) \cdot 10^{-8}$.

Таким образом, в городских почвах содержание магнетита достигает 4.3%. Это резко контрастирует со значениями для фоновых почв России, где магнетита гораздо меньше, и он мессбауэровской спектроскопией не диагностируется. Более чувствительный магнитохимический метод показывает в нативных почвах присутствие некоторого количества растворимого оксалатом магнетита. В большинстве образцов фоновых почв Русской равнины содержание активного, раствори-

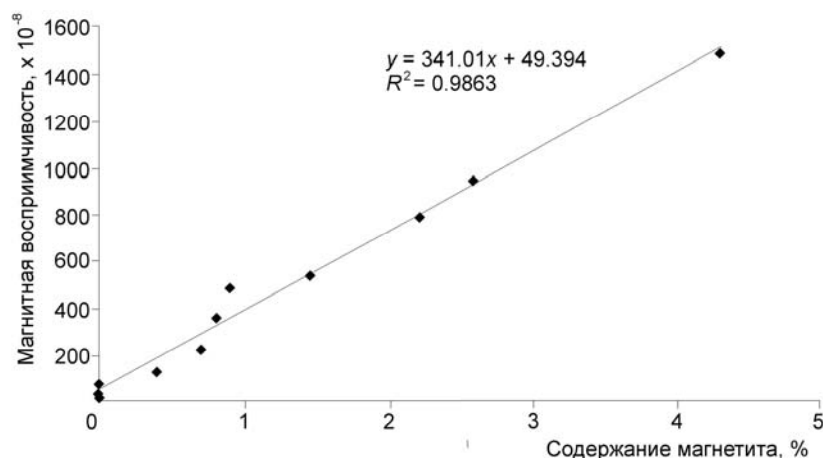


Рис. 26. Зависимость магнитной восприимчивости почвы от содержания в ней магнетита.

мого магнетита менее 0.1% (Водяницкий, Моргун и др., 2009). Столь низкое содержание магнетита не оказывает влияние на селективность реактива Тамма, и для таких почв селективность реактива Тамма к аморфным соединениям железа, вероятно, не нарушается. При изучении большого числа фоновых почв Русской равнины нами выявлено только два исключения (Водяницкий, Моргун и др., 2009). Они относятся к слитым почвам Предкавказья, где содержание растворимого оксалатом магнетита достигает 0.4–0.5%, для них увеличился и критерий Швертмана > 1 . Это говорит о нарушении селективности к аморфным соединениям железа реактива Тамма.

В большинстве почв г. Чусовой доля техногенного магнетита, растворимого оксалатом, высокая и варьирует от 30 до 60%. Это гораздо выше доли растворимого природного магнетита в почвах, которая, по данным (Rhoton et al., 1981) составляет 20–27%, или рудного магнетита 12–21% (Водяницкий, 2003б). Единственное исключение – высокомагнитный магнетит в нижней части технозема (образец 28), у которого доля, растворимая оксалатом всего 13%.

Повышенная растворимость техногенного магнетита объясняется тем, что он входит в состав полых сферул (Бабанин и др., 1995, Иванов, 2003). С помощью магнитной сепарации их легко извлечь из загрязненной почвы, после чего можно анализировать растровым электронным микроскопом и мессбауэровской спектроскопией (Бабанин и др., 1995; Иванов, 2003; Загурский, 2008). Внутри разрушенных шариков видны полости внутри, которые способствуют их повышенной растворимости по сравнению с массивными частицами природного магнетита. Сферулы индустриального происхождения появляются в процессах выплавки металлов, в золе и шлаках ТЭЦ, сжигающих уголь, при проведении сварочных работ и т.п. Химический состав сферул не постоянный, меняется он в зависимости от технологии производства.

Построим зависимость содержания железа, растворимого оксалатом, от валового содержания в почве магнетита (рис. 27). Из графика видно, что количество $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}$ прямо зависит от содержания магнетита; магнетит повышает содержание оксалаторастворимого железа. В образцах, где магнетит из-за низкого содержания мессбауэровской спектроскопией не диагностируется, содержание $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{окс}}$ всего 0.2–0.6%, а при большом количестве магнетита оно достигает 4.4%.

Для растворимости магнетита наблюдается обратная зависимость от его магнитной восприимчивости (рис. 28). Очевидно, что высокодисперсные разновидности магнетита с минимальной восприимчивостью мало устойчивы к химическому воздействию растворителя. Напротив, массивные частицы высокомагнитного магнетита растворяются оксалатом гораздо хуже. Полученная зависимость согласуется с данными о различном строении частиц магнетита (Загурский, 2008).

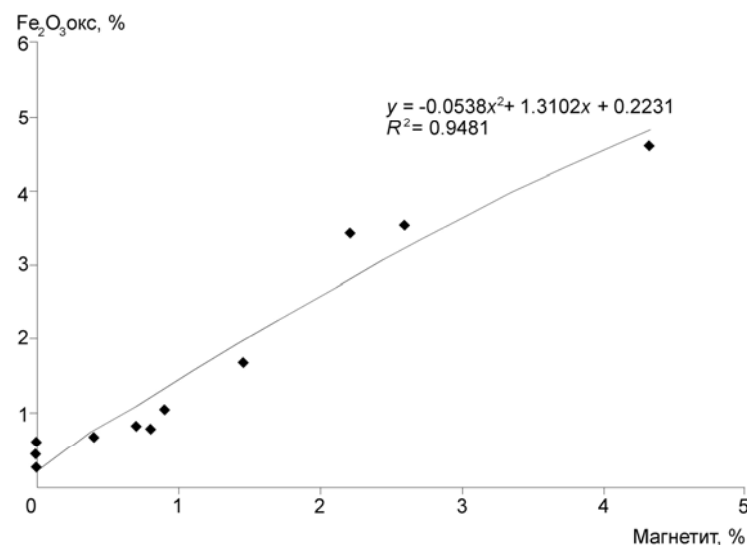


Рис. 27. Зависимость содержания железа, растворимого оксалатом, от содержания в почве валового магнетита.

На рис. 29 показана прямая зависимость критерия Швертмана от валового содержания магнетита в почве. При максимальном содержании магнетита (4%) критерий Швертмана приближается к 1. Напомним, что дитионит-цитрат-бикарбонат по Мера–Джексону плохо растворяет

магнетит (Водяницкий, 2003а). Следовательно, присутствие магнетита дополнительно (за счет занижения Fe дит) завышает критерий Швертмана, что делает оценку степени гидроморфизма техногенно загрязненных почв по этому критерию бессмысленной.

Магнетит в загрязненных почвах становится доминирующим оксидом железа, превышая содержание гематита; что ощутимо при удельной магнитной восприимчивости почвы $\chi > 600 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. В загрязненных почвах именно магнетит явля-

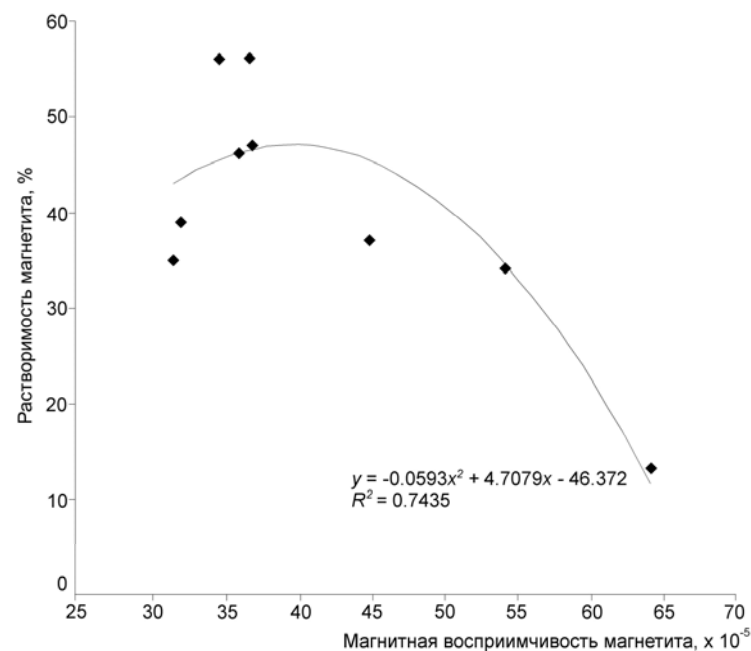


Рис. 28. Зависимость растворимости магнетита от его магнитной восприимчивости.

ется главной железосодержащей фазой-носителем ряда тяжелых металлов – сидерофилов. Это объясняет высокие коэффициенты корреляции между содержанием некоторых тяжелых металлов и магнитной восприимчивостью почв, наблюдаемые многими авторами (Иванов, 2003; Страдина, 2008).

Почвы г. Пермь. Этот город – центр тяжелой промышленности, прежде всего машиностроения: здесь выпускается оборудование для металлургической, горнодобывающей и лесной промышленности, электротехнические изделия, авиамоторы, станки, речные суда. Развито химическое, нефтехимическое и нефтеперерабатывающее производство. Действуют крупный полиграфический комбинат, несколько ТЭЦ, автотранспортные предприятия, заводы строительной индустрии (Пермская область..., 1997).

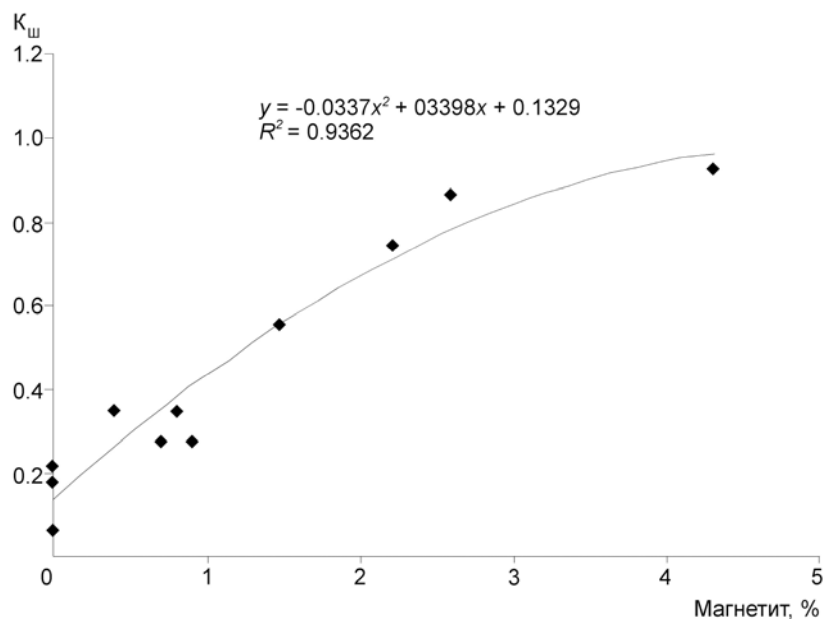


Рис. 29. Зависимость критерия Швертмана от валового содержания магнетита в почве.

В 2005–2006 гг. проводили исследование аэралью загрязняемых почв газонов в центральных районах города: Ленинском, Свердловском и Индустриальном. Изучали поверхностные горизонты почв на шести улицах города.

Для сравнения использовали гидрогенно загрязняемые аллювиальные почвы в поймах малых рек притоков Камы: Данилиха, Егошиха, Ласьва, Мулянка. Помимо мелкозема, изучали минералогию железа в наилке, а также в составе новообразований – Fe-ропенштейнах.

Содержание оксидов железа в почвах городских газонов по данным мессбауэровской спектроскопии приведено в табл. 23. Магнитная восприимчивость магнетита в среднем составляет $(32800 \pm 7660) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, это немного ниже, чем для почв г. Чусовой – $(38300 \pm 2700) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Характерная черта магнетита в почвах Перми – широкое варьирование его магнитной восприимчивости от 14800 до $53200 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, что определяет высокий коэффициент вариации $V = 52\%$. Низкие значения восприимчивости $(14800\text{--}15700) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ отмечены в почвах газонов улиц Большевикская и Весенняя; близка к средним значениям восприимчивость магнетита в почвах на улицах Героев Хасана, Сибирской, Куйбышева $(35800\text{--}53200) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Следовательно, в почвах этого крупного промышленного города оседают неодинаковые частицы магнетита, поступающие из разных источников.

Таблица 23. Содержание оксидов железа (%) и магнитная восприимчивость χ ($10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) почв г. Пермь

Улица	(Fe ₂ O ₃)вал	$\chi_{\text{исх}}$	(Fe ₃ O ₄)вал	$\chi_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{вал}}$	($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)вал	M:(M+Г)
Лодыгина, 33	4.44	125	–	–	1.53	0.00
Героев Хасана, 12	5.77	1064	2.42	44300	0.20	0.92
Сибирская, 37	5.63	1065	2.02	53200	0.13	0.94

Куйбышева, 105	4.88	322	0.91	35800	0.32	0.72
Большевикская, 133	3.20	77	0.52	14800	0.23	0.69
Весенняя, 6	4.27	74	0.47	15700	0.67	0.67

Многочисленные источники поллютантов характерны для Перми как крупного центра с предприятиями многих отраслей промышленности. Вероятно, каждое из них выбрасывает магнетит со своей магнитной восприимчивостью. В пяти образцах почв газонов, где выявлен магнетит, его содержание превышает количество гематита: доля магнетита от суммы оксидов железа $M : (M+Г)$ составляет 0.67–0.92 (так же как и в почвах г. Чусовой).

Одновременно был изучен наилок, поступающий из верховьев рек. В наилках выявлено небольшое содержание литогенного магнетита 0.13–0.41% с высокой магнитной восприимчивостью $(86000–98000) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, значительно превышающей восприимчивость магнетита в почвах газонов. Доля растворимого оксалатом литогенного магнетита 26–46% была несколько ниже, чем техногенного в почвах г. Чусовой. В нижних слоях аллювиальных почв содержится преимущественно маггемит $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Характерно накопление маггемита в Fe-роhrenштейнах аллювиальных почв, где его содержится 0.6–1.1%.

Таким образом, состав ферримангнитных оксидов железа в почвах газонов отличается от таковых в аллювиальных почвах. Если в наилке аллювиальных почв присутствует литогенный сильномагнитный магнетит, а на глубине и в новообразованиях – маггемит, то в почвах газонов – техногенный слабо- и среднемагнитный магнетит.

Сильное различие в свойствах магнетита, возможно, сопровождается изменением состава ассоциированных с ним тяжелых металлов. Для экспрессной дифференциации форм магнетита целесообразно использовать специфические магнитные методы, в первую очередь, изотермические (Бабанин и др., 1995; Трухин, 1973; Maher, 1986).

Магнетит в почвах техногеохимической аномалии

Изучали почвы в районе Ревдинской техногеохимической аномалии. Почвы загрязнены выбросами Средне-Уральского медеплавильного завода, расположенного в районе Первоуральско-Ревдинского промышленного узла в Свердловской обл. Завод начал работу в 1940 г.; в настоящее время действуют два основных цеха: медеплавильный, дающий основной вклад в загрязнение воздуха в размере 87%, и сернокислотный. Атмосферные выбросы завода содержат двуокись серы, фтористый водород, а аэрозоли включают ряд тяжелых металлов: Cu, Zn, As, Cd и др. (Воробейчик и др., 1994). Территория находится в подзоне южной тайги Среднего Урала, лесистость более 60%. Почвы серые лесные глинистые и тяжелосуглинистые.

Территория по реакции на техногенную нагрузку разделена на зоны по данным экологов, оценивающих состояние растительности. В зоне техногенной пустыни древостой полностью погиб, травяной ярус либо отсутствовал, либо состоял из хвоща и злаков, был сильно развит моховой покров. Имелись эродированные участки с почти полностью смытой подстилкой и гумусовым горизонтом почвы. В импактной зоне у деревьев были обожжены листья, а вершины засыхали.

Нами проанализированы почвы двух разрезов, отобранных в 2000 г. Разр. 1 вскрыт в техногенной пустыне в 0,5 км к востоку от завода по господствующей розе ветров; разр. 2 – в импактной зоне в 1 км к западу от завода. Верхний слой почвы техногенной пустыни (разр. 1) сильно подкислен: $\text{pH}_{\text{водн}}$ 4.6. По мере удаления от завода кислотность почвы уменьшается. Результаты подсчета содержания растворимого оксалатом магнетита представлены в табл. 24.

Содержание растворимого оксалатом магнетита значительно ниже, чем в городских почвах Чусового – не более 0.7%; этот максимум приходится на поверхностный горизонт почвы техногенной пустыни.

Глубже по профилю содержание растворимого магнетита резко снижается до 0.01%. В импактной зоне содержание растворимого магнетита ниже, чем в техногенной пустыне: в верхнем горизонте его 0.15%, а с глубиной уменьшается до 0.00–0.04%.

Таблица 24. Содержание оксидов железа (%) и химически растворимых оксидом (окс) и дитионитом (дит) форм, магнитная восприимчивость χ (10^{-8} м³/кг) до и после обработки оксалатом, а также расчетные показатели почв Ревдинской техногеохимической аномалии.

Гори- зонт	Глубина, см	Fe ₂ O ₃		Fe окс Fe дит		χ _{исх}	χ _{кон}	Δχ	χ _{(Fe₃O₄)окс}	(Fe ₃ O ₄)окс
		вал	окс	дит						
Техногенная пустыня										
A0	0-2	9.74	2.17	2.26	0.96	913	645	268	12370	0.67
AB1	2-7	6.75	1.83	3.44	0.53	489	371	118	6490	0.29
AB2	7-13	Не опр.	1.27	2.41	0.53	40	35	5	394	0.01
B	13-40	8.76	1.07	2.21	0.48	32	24	8	800	0.01
C	> 40	Не опр.	0.58	1.79	0.32	25	22	3	500	0.01
Импактная зона										
A0	0-2	10.92	2.04	2.64	0.77	947	886	61	2980	0.15
A1	2-10	4.13	0.86	1.81	0.47	48	34	14	1600	0.03
A2	10-15	4.19	0.22	1.87	0.12	52	37	15	7070	0.04
A2B	15-22	Не опр.	0.38	2.07	0.18	55	42	13	3240	0.03
B1	22-44	6.21	0.44	2.33	0.19	37	30	7	1470	0.01
B2	44-63	6.85	0.56	2.37	0.24	25	24	1	206	0.00
BC	63-70	6.14	0.53	4.25	0.13	23	19	4	710	0.01

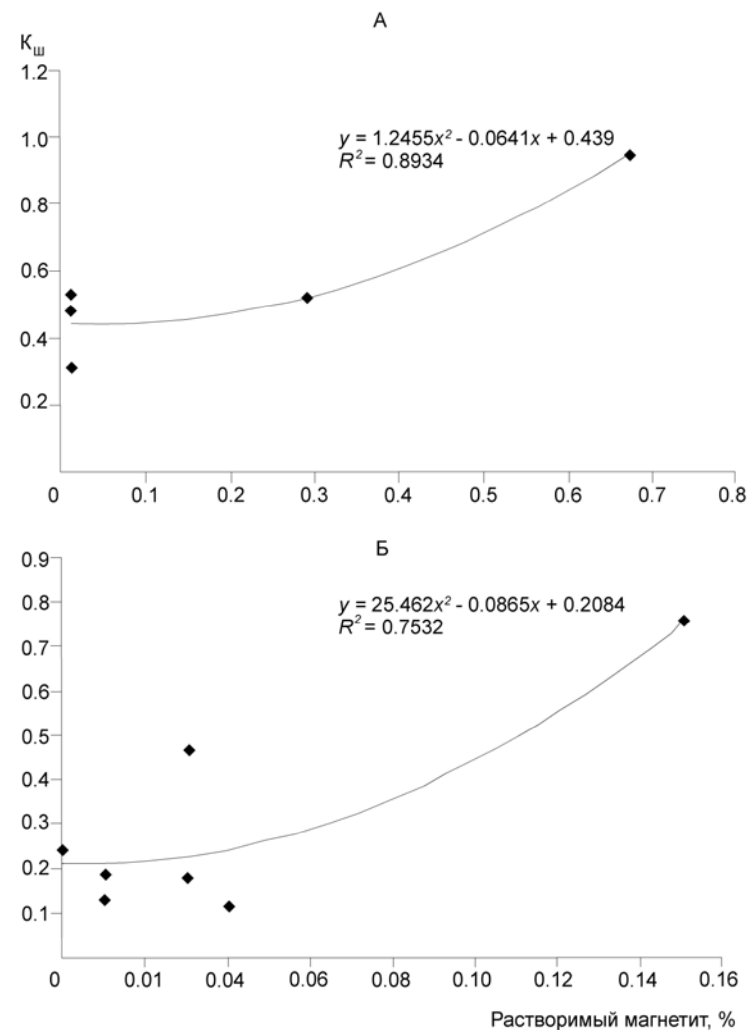


Рис. 30. Зависимость критерия Швертмана от содержания растворимого оксалатом магнетита в техногенной пустыне (А) и в импактной зоне СУМЗ (Б).

На рис. 30 показаны зависимости критерия Швертмана от содержания растворимого магнетита в двух разрезах. Эти зависимости имеют прямой характер. В техногенной пустыне (гор. А0) при содержании магнетита 0.67% критерий Швертмана достигает очень высокого уровня (0.96), хотя никаких признаков оглеения нет. Таким образом, видна прямая зависимость критерия Швертмана от содержания растворимого магнетита. Очевидно, техногенный магнетит сильно растворяется реактивом Тамма. Показатели оглеения, основанные на содержании форм железа, в загрязненных почвах оказываются не удовлетворительными.

Глава 9. РОЛЬ ЖЕЛЕЗА В ЗАКРЕПЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В АЭРОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Тяжелые металлы как особая группа элементов, в химии почв выделяются из-за токсического действия, оказываемого на растения при высокой их концентрации. Тяжелыми принято считать металлы с атомной массой больше 50, т.е. с ванадия. Целесообразно к группе тяжелых металлов присоединить и тяжелые металлоиды (полуметаллы). Тогда в группу природных тяжелых металлов и металлоидов войдут все элементы, начиная с ванадия, вплоть до урана. Исключаются галогены, образующие 17 группу в длиннопериодном варианте периодической системы Менделеева, и благородные газы 18 группы, а также металлы, не содержащие стабильных изотопов. Трансурановые элементы получены искусственно, и их не рассматривают.

Роль железа в закреплении разных тяжелых металлов и металлоидов не одинакова. Но в закреплении некоторых из них она велика и общеизвестна. Хорошо изучены элементы с переменной окисленностью: хром, мышьяк, сурьма, а также цинк и другие металлы с постоянной окисленностью. Этим элементам и посвящена данная глава.

Закрепление хрома

Токсичность хрома зависит от его окислительного статуса. В природных условиях Cr существует в двух состояниях. Хромат оксианиона CrO_4^{2-} высоко подвижен в почвах и грунтовой воде. Напротив, восстановленная форма Cr(III) образует малорастворимый гидроксид и формирует прочные комплексы с почвенными минералами (Sass, Rai, 1987). Редукция Cr(VI) до Cr(III) рассматривается как важный механизм снижения вредного влияния этого токсина (Hansel et al., 2003).

Развитие редукции Cr(VI) в анаэробных условиях определяется участием минеральных восстановителей: железа и серы. Даже когда скорость биологической редукции высока, влияние Fe(II) при $\text{pH} > 5.5$ и S(-II) при $\text{pH} < 5.5$ оказывается решающим и определяет судьбу Cr(VI) в анаэробных условиях (Fendorf et al., 2000). Редукция Cr(VI) ускоряется при участии металлоредущих бактерий (Fredrickson et al., 2000; Park et al., 2000). Микробная активность влияет на цикл Cr(VI) через образование химических редуктантов в форме Fe(II) и S(-II) в результате биологической редукции Fe(III) и сульфатов (Wielinga et al., 2001). Следовательно, в анаэробных горизонтах гидроморфных почв именно Fe(II) и сульфиды служат главными редуктантами Cr(VI). Их действие во многом зависит от pH среды.

Вид продуктов редукции Cr(VI) и их стабильность зависят от механизма биологической редукции. Это может быть прямая биологическая редукция или реакция с продуктами редукционного метаболизма. Хотя в обоих случаях хроматы редуцируются, конечные продукты могут быть различными. Прямая биологическая редукция хромата приводит к образованию подвижных Cr(III)-органических комплексов (James, Bartlett, 1983). Напротив, при редукции хромата с участием Fe(II) и S(-II) образуется относительно нерастворимая гидроокись $\text{Cr}_2 \cdot x\text{Fe}_x(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Eary, Rai, 1991; Patterson et al., 1997), что важно для закрепления хрома в почве. Растворимость осадка гидроксида хрома пропорциональна отношению Cr(III):Fe(III) – с увеличением количества Cr(III) стабильность осадка снижается, хотя даже чистый Cr(OH)₃ мало растворим (Hansel et al., 2003; Sass, Rai, 1987).

Закрепление мышьяка

В минералах мышьяк присутствует в разном количестве, от следового (300 мг/кг) до крайне высокого (27%). Существуют разные минералы: от обогащенных As гетита и ферригидрита до скородита и Ca-Fe-арсенатов. У As-содержащих гидроксидов железа молярное

отношение $\text{Fe} : \text{As} > 5$. У частиц скородита и других арсенатов молярное отношение $\text{Fe} : \text{As}$ ниже – от 1 до 1.5. Отношение $\text{Fe} : \text{As} > 1.5$ рассматривается как граничное при переходе от арсенатов к As-гидроксидам железа (Pactung et al., 2003).

Растворимость мышьяка сильно зависит от состава вмещающих его минералов и их реакции на изменение редокс условий. Например, мышьяк гораздо сильнее выщелачивается из сухих отходов при добыче золота, складированных на возвышенности, где содержание As в фильтрующей воде 18–35 мг/л, чем из мокрых отходов, складированных в низине (содержание в воде 1–4 мг As/л). Связано это с тем, что растворимый скородит занимает 31% от массы всех As-минералов в сухих отходах и только 13% – в мокрых. При этом мокрые отходы богаче гидроксидами железа, прочно закрепляющими мышьяк, а сухие – рентгеноаморфными неустойчивыми арсенатами Fe(III) (Pactung et al., 2003).

Сильное выщелачивание мышьяка из сухих отходов вызвано высокой долей As-минералов и низкой долей гидроксидов железа. Величина pH воды, фильтрующейся из сухих отходов, слабощелочная, в ней ферриарсенат термодинамически не устойчив. Это справедливо для соединений с отношением $\text{Fe} : \text{As} < 4$. Поскольку Fe-арсенаты менее устойчивы, чем гидроксиды железа, интенсивное высвобождение мышьяка из ферриарсенатов в сухих отходах не удивительно.

Другой фактор, определяющий вынос As из отходов – это форма мышьяка на поверхности частиц гидроксидов железа. По данным EXAFS-спектроскопии, арсенат-ионы образуют в основном прочные бидентантные комплексы с внутрисферным закреплением на частицах гидроксидов железа (Pactung et al., 2003). Поверхностный комплекс As(III)-гетит устойчив, что доказано методом XANES-спектроскопии (Manning et al., 1998).

Восстановленная форма – арсенит – более подвижна и токсична, чем окисленная. У обеих форм As сильное сродство к оксидам железа, хотя они противоположно реагируют на изменения pH. В интервале pH 3–10 количество адсорбированного арсената на оксидах железа уменьшается с ростом pH, тогда как адсорбция арсенита увеличивается с максимумом при pH 9 (Jain, Loeppert, 2004). При этом в нейтральной среде на поверхности гидроксида железа As(III) более прочно закреплен, чем As(V) (Manning et al., 1998; Leuz et al., 2006).

При активном метаболизме микроорганизмов, таких как *Acidithiobacillus ferrooxidans*, образуются биогенные гидроксиды железа, которые включают в свою структуру или адсорбируют на поверхности токсические элементы (Brown et al., 1999; Morin et al., 2003). В кислых дренажных водах микробное окисление железа и нейтрализация кислотности приводят к осаждению сначала сульфатов, а затем гидроксидов в последовательности: ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, швертманит $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$, ферригидрит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гетит αFeOOH или лепидокрокит γFeOOH . Такие химические реакции сильно ограничивают подвижность As.

В опытах совместного осаждения Fe и As начальное закрепление мышьяка значительно выше, чем при адсорбции на уже синтезированных частицах гидроксидов железа. После начальной адсорбции As(V) медленно в течение месяца высвобождался из осадка гидроксида железа, поскольку рост кристаллов ферригидрита приводит к десорбции As(V). Адсорбционная плотность достигала 0.7 моля As(V) на моль Fe(III) в совместно осажденных осадках по сравнению с 0.25 моля As(V) на моль Fe(III) на предварительно синтезированном ферригидрите (Fuller et al., 1993). Прочному закреплению мышьяка частицами (гидр)оксидов железа препятствует конкуренция со стороны других оксианионов, таких как PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} . Так, при высокой концентрации в растворе фосфатов адсорбция As(V) почвой резко снижается (Manning, Goldberg, 1996; Jackson, Miller, 2000).

Органические молекулы подобно фосфатам повышают биологическую доступность мышьяка. Адсорбция As(III) на гетите αFeOOH уменьшается в присутствии гуминовых кислот и фульвокислот и, особенно, лимонной кислоты (Grafe et al., 2001). Что касается арсената, то его адсорбция снижается при участии гуминовой кислоты и фульвокислот. Органические молекулы затрудняют электростатическое взаимодействие As(V) с поверхностью гетита. Степень конкуренции органических лигандов зависит от pH среды.

Влияние органических поллютантов на взаимодействие As и Fe в загрязненных почвах. Загрязнение мышьяком широко распространено во всем мире (Armienta et al., 2001; Kondo et al., 1999; Nickson et al., 1998). В США около 1/5 всех источников водоснабжения содержит заметное количество As (Delemos et al., 2006). Опасность загрязнения мышьяком в окружающей среде зависит от его концентрации в растворе и состава твердых частиц. К сожалению, содержание в твердой фазе не точно предсказывает концентрацию мышьяка в воде, из-за ряда факторов, влияющих на растворимость. Загрязнение As часто наблюдается в регионах, где отсутствуют заметные антропогенные или природные источники As. В таких регионах важно обращать внимание на геохимические факторы, регулирующие содержание мышьяка в окружающей среде.

Выделяют три главных механизма подвижности As в зависимости от геохимических условий: 1) десорбцию в щелочной среде, 2) конкурентную сорбцию, 3) редукционное высвобождение при растворении (гидр)оксидов железа. Среди них именно редукционное растворение As и As-содержащих минералов служит главной причиной увеличения уровня As во многих регионах (Cummings et al., 1999; Nickson et al., 2000; Zheng et al., 2004). Особенно велика роль (гидр)оксидов железа, которые прочно закрепляют мышьяк в окислительной среде (Fendorf et al., 1997; Manning et al., 1998; Yang et al., 2002). Не удивительно, что уровень As возрастает в результате редукции As-содержащих (гидр)оксидов железа в восстановительной среде (Cummings et al., 1999; Nickson et al., 2000; Pfeifer et al., 2004; Zheng et al., 2004).

Редукция железа и сопутствующее высвобождение As идет за счет диссимиляционного микробиологического процесса (Cummings et al., 1999; Nickson et al., 1998; Nickson et al., 2000; Pfeifer et al., 2004; Zheng et al., 2004), который связан с окислением органического углерода как источника энергии. Много растворенных органических соединений выявлено в осадках Бангладеш, стране, сильно страдающей от избытка мышьяка в питьевой воде (Van Geen et al., 2004).

Загрязнение мышьяком отмечено и на локальном уровне. Из 1/3 всех загрязненных мышьяком мест, описанных в Национальном приоритетном списке США, многие не имеют антропогенных источников мышьяка. На этих территориях растворение мышьяка инициируют органические поллютанты, стимулирующее редукцию металлов, (Delemos et al., 2006). Большинство загрязненных территорий, кроме As также содержат органические поллютанты (бензол и другие органические углеводороды), которые служат мощным источником энергии для редукции Fe(III).

Подробно изучали свалку Коклей на севере Хемптона, штат Нью Гемпшир, США. В ней содержится повышенное количество As, Cr, Pb, Ni, Zn, а также бензола и других органических поллютантов. В 1988 г. в ходе ремедиации открытую свалку органических отходов закрыли слоем почвогрунта. Но после этого концентрация в воде As возросла, а содержание органического поллютанта (бензола) существенно уменьшилось благодаря биodeградации (Shevah, Waldman, 1995; Rooney-Varga et al., 1999). Увеличение содержания As после укрытия свалки связано с активизацией не только техногенного, но и литогенного мышьяка в подстилающих отложениях, для которых изменились геохимические условия. Источником литогенного мышьяка выступают глинистые отложения морского происхождения, подстилающие свалку, где средняя концентрация 20 мг As/кг (Delemos et al., 2006). При активном окислении бензола носители литогенного мышьяка в глинистом слое биологически редуцировались, а он сам мобилизовался.

Мышьяк, связанный со слабо окристаллизованными (гидр)оксидами железа, мобилизуется в результате диссимиляционной редукции Fe(III) микроорганизмами (Zobrist et al., 2000; Van Geen et al., 2004). Диссимиляционная редукция Fe(III) включает окисление органического углерода, процесса сопряженного с редукцией Fe^{3+} как акцептора электронов (Lovley, 1997). Этот процесс обычен в затопленных водных системах, содержащих плохо окристаллизованные гидроксиды железа, которые способны подвергаться биохимической редукции (Zachara et al., 2002;

Hansel et al., 2003). Это характерно для условий, когда слой глины полностью насыщен водой, а органические отходы обеспечивают систему доступным углеродом.

Опыты с глиной, содержащей мышьяк, при внесении источника углерода (глюкозы) подтвердили, что биологическая редукция железа приводит к высвобождению As. Концентрация Fe(II) увеличивалась со временем и была прямо связана с уменьшением редокс потенциала и pH. Высвобождение Fe требовало источника органического углерода и элементов питания, редукция Fe(III) в этой системе развивалась за счет микроорганизмов. Значительное количество мышьяка высвободилось в ходе эксперимента, и оно строго соответствовало продукции Fe(II). Мышьяк и железо высвобождались в инкубационных опытах с другими почвами и отложениями (Islam et al., 2004; McGeeham et al., 1998).

Использование диаграммы pH– E_H подтверждает, что на свалке Коклей As-содержащие (гидр)оксиды железа активно редуцируются. Если pH незагрязненной органическим веществом глины близок к нейтральному, а $E_H = 400$ мВ, то эти окислительные условия благоприятны для закрепления мышьяка гидроксидами железа. В современных условиях воды, загрязненные As, на этой свалке имеют более редуцированную обстановку (E_H от 0 до –200 мВ), т.е. в пределах области стабильности Fe^{2+} , отражая редукцию Fe(III). Следовательно, редукция Fe(III) – главный механизм, при котором As высвобождается из глинистой породы. Повышенный уровень концентрации As означает, что восстановительные условия возникли относительно недавно. Они будут продолжаться, пока сохраняются доступные гидроксида железа и легкоокисляемые органические поллютанты.

Часто микробная деградация органического вещества развивается в результате неудачной ремедиации, когда отвалы и свалки сверху засыпаются почвогрунтом, и поступление кислорода сводится к минимуму. Такая ремедиация очень распространена. Если в США до 1990 г. она применялась менее, чем на 5% загрязненных территориях, то в 1998 г. – уже почти на 30% (Delemos et al., 2006). Когда микробная деградация органического вещества идет в восстановительной среде, подземные воды загрязняются природным мышьяком. На половине участков, подвергшихся ремедиации в США, в грунтовой воде увеличилось содержание мышьяка. Строгая корреляция между повышенным уровнем As и органическим загрязнением подземных вод означает, что загрязнение As идет за счет деградации органических поллютантов.

Закрепление сурьмы

Подвижность сурьмы контролируют сорбционные процессы на поверхности минералов (Filliela et al., 2002b). Как Sb(III), так и Sb(V) в почвах прочно закрепляются гидроксидами железа и оксидами марганца (Crecelius et al., 1975; Brannon, Patrick, 1985) или органическим веществом (El Bilali et al., 2002) и слабо – глинистыми минералами (Leuz et al., 2006).

EXAFS-спектроскопия загрязненных почв подтверждает сильное закрепление сурьмы гидроксидами железа. На сорбцию Sb влияют состояние поверхности сорбента и величина pH (Ambe, 1987; Thanabalasingam, Pickering, 1990; Tighe et al., 2005). Максимальная сорбция Sb(V) на гидроксидах железа наблюдается в кислом диапазоне и сохраняется до pH 7 (Ambe, 1987; Tighe et al., 2005). Гидроксиды железа служат важными сорбентами, но их поверхность способна катализировать окисление и тем самым – мобилизовать Sb.

Показано, что Sb(III) окисляется в присутствии слабоупорядоченных гидроксидов железа в интервале pH 5–10 (Belzile et al., 2001). Исследовали сорбцию Sb(III) и Sb(V) на самом распространенном гидроксиде железа – гетите ($\alpha FeOOH$) в 0.01 и 0.1 М растворах $KClO_4$ в зависимости от значения pH и концентрации сурьмы (Leuz et al., 2006). Окисление частиц Sb исследовали в растворе и в твердой фазе. На поверхности гетита образуются внутрисферные комплексы как Sb(III), так и Sb(V). Сурьма(III) адсорбируется в широком интервале pH (от 3 до 12), тогда как максимум адсорбции Sb(V) приходится на pH ниже 7.

За 7 сут опыта Sb(III), адсорбированная на гетите, частично окислилась. Координация Sb(III) адсорбированной поверхностью увеличивает плотность атомов Sb, что ускоряет процесс окисления. При pH ниже 7 окисление не мобилизует Sb за все 35 сут опыта, тогда как при pH 9.7 сурьма окисляется, до 30% ее переходит в раствор. В щелочном интервале высвобождение сурьмы идет за счет ее окисления (Leuz et al., 2006).

В водной среде обычно доминирует сурьма (V), тогда как сурьма (III) в окислительных условиях обнаруживается в низких концентрациях (Filliela et al., 2002a). Низкая концентрация может быть результатом прочной сорбции Sb(III) гидроксидами железа (Leuz et al., 2006). Концентрация сурьма (III) очень низка и в твердой фазе почв. Частицы сурьмы в почве, по данным EXAFS-спектроскопии, не были представлены Sb(III), а – только частицами Sb(0) или Sb(V), связанными с гетитом (Scheinost et al., 2006). В почвах, загрязненных Sb и Sb₂O₃, идут окислительные процессы, и доминирует самая опасная окисленная форма – Sb(V) (Takaoka et al., 2005).

Анализ опасности сурьмы требует определения ее степени окисленности, т.е. Sb(III) или Sb(V). Большинство современных методов определения окисленности сурьмы в воде выполнено с использованием высокочувствительной хроматографии (Mitsunobu et al., 2006). В последние годы удалось выявлять окисленность частиц сурьмы в твердой фазе.

Окислительный статус и фазы-носители Sb и As сравнивали в почвах, содержащих отходы рудника Ичинокава в Японии (Mitsunobu et al., 2006). Кроме того, в лаборатории образцы почв инкубировали с водой при разной степени увлажнения, чтобы выявить влияние влажности и редокс потенциала E_H на окислительный статус и фазы-носители Sb и As. Состав частиц Sb и As в твердой фазе почв анализировали методами синхротронной спектроскопии.

Вначале был выполнен XANES-анализ элементов-носителей Fe и Mn в образцах почв, загрязненных отходами рудника Ичинокава. Абсорбционные пики XANES-спектров соответствуют ферригидриту по всему профилю почвы. Отношение Fe(III) : Fe(II) мало меняется с глубиной, доля Fe(III) во всех образцах превышает 80%. Наличие ферригидрита как сильного сорбента Sb и As подтверждено с помощью EXAFS-спектроскопии (Mitsunobu et al., 2006). Положительная корреляция содержания Fe с количеством Sb и As (в обоих случаях $R^2 = 0.72$) подтверждает, что фазой-носителем этих металлоидов служат гидроксиды железа.

Затем были выполнены XANES- и EXAFS-анализы сурьмы и мышьяка в почвах. Абсорбционные пики на XANES-спектре позволяют различать частицы Sb(III) и Sb(V). В образцах почвы с глубиной отношение As(III) : As(V) постоянно увеличивается, тогда как сурьма находится в полностью окисленной форме. Аналогичным образом в лабораторном опыте отношение As(III) : As(V) увеличивается при росте влажности и снижении редокс потенциала E_H . Следовательно, мышьяк восстанавливается при более высоком редокс потенциале E_H , чем сурьма.

В опытах по адсорбции и последовательной химической экстракции (Lintshinger et al., 1998; Belzile et al., 2001; Chen et al., 2003) выявлены фазы-носители сурьмы – это (гидр)оксиды железа и марганца и органическое вещество. Но EXAFS-анализ данной японской почвы показал другой результат; единственной фазой-носителем сурьмы служат гидроксиды железа.

Наконец, было определено содержание Fe, Mn, Sb и As в растворе. В окислительных условиях на глубине 0–3 см содержание растворенного железа низкое, но оно возрастает с глубины 9 см, где усиливается восстановительная обстановка. Содержание Sb в почвенной воде уменьшается с глубиной, тогда как количество As увеличивается. Этот же контраст в содержании Sb и As в воде сохраняется и в лабораторном опыте.

Согласно данным спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, в воде сурьма преимущественно находится в форме Sb(V), тогда как мышьяк преобладает восстановленный. Это связано с различием редокс свойств металлоидов.

Отмечается обратная корреляция содержания Sb с Fe в воде. Содержание Sb в воде уменьшается при росте влажности и снижении редокс потенциала. Интересно, что хотя Sb и As находятся в одной и той же 15-й группе периодической системы, но они реагируют на изменение редокс условий по-своему.

Закрепление двухвалентных тяжелых металлов

Рассмотрим реакцию тяжелых металлов с постоянной валентностью на смену редокс режима почв, что важно для (гидр)оксидов железа как фаз-носителей ряда тяжелых металлов. Диссимиляционная редукция (гидр)оксидов железа доказана для большого числа микроорганизмов в различных условиях среды (Lovley, 1995; 1997; Lloyd et al., 2002; Lloyd, 2003). Этот процесс представляет собой часть глобального цикла железа (Lovley, 1987; 1991; 1997; Fredrickson, Gorby, 1996; Konhauser, 1998), который влияет на биохимию тяжелых металлов в воде и почве. Поскольку (гидр)оксиды железа выступают как сорбент ряда рассеянных элементов, редукция (гидр)оксидов железа под влиянием микробиологических процессов определяет подвижность поллютантов в ожелезненных почвах (Fredrickson et al., 2000; 2001; Fendorf et al., 2000; Wieling et al., 2000; Zachara et al., 2001; Lloyd et al., 2002; Brett, Banfield, 2003; Islam et al., 2004).

Большинство опытов проводили с металоредуцирующими бактериями, прямо или косвенно действующими на окислительный статус таких элементов с переменной окисленностью, как мышьяк, хром, уран. Но были исследования влияния этих бактерий на циклы обычных переходных металлов. Захара (Zachara et al., 2000) показал, что микробная продукция Fe(II) ускоряет сорбцию Co(II) на гетите в присутствии ЭДТА. Микробиологическая активность приводит к образованию железа (II), которое, конкурируя с Co(II) за лиганды ЭДТА, снижает подвижность Co(II).

С другой стороны, микробная редукция никель- и кобальтсодержащего гетита высвобождает эти металлы, и они поступают в раствор (Fredrickson et al., 2001; Zachara et al., 2001). За счет редукции железа (III) также растет подвижность Zn(II) (Kamon et al., 2002). Используя (гидр)оксиды железа, обогащенные сорбированным цинком, Купер с соавт. (Cooper et al., 2000; 2005) установили, что микробная редукция железа ведет к небольшому увеличению содержания водного Zn(II), несмотря на сопутствующий рост количества цинка, закрепленного в твердой фазе, не растворимой в 0.5 М HCl. Это увеличение закрепления цинка прямо пропорционально содержанию ферригидрита и отражает результат реакции Fe(II) с оставшимся ферригидритом, образование гетита (Benner et al., 2002; Hansel et al., 2003) и вхождение Zn(II) в решетку новообразованного гетита.

Данные исследования позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, микробная редукция железа способна увеличивать концентрацию в воде цинка. Во-вторых, редукция ферригидрита ускоряет закрепление цинка за счет его вхождения в структуру новообразованного гетита α -FeOOH (Cooper et al., 2005; 2006). Сочетание двух эффектов: увеличения выхода Zn в раствор и роста устойчивости металла к кислотному растворению за счет микробной редукции железа – на первый взгляд противоречиво. Но эти эффекты связаны с разными процессами. Увеличение растворимости тяжелых металлов объясняется конкуренцией биогенного Fe^{2+} за сорбционные места на твердой фазе и распадом фазы-носителя (Zachara et al., 2000). С другой стороны, ранее сорбированные металлы закрепляются за счет их проникновения в матрицу новообразованного кристалла – гетита. Гетит же образуется в результате осаждения Fe(II), образовавшегося после редукции ферригидрита (Benner et al., 2002; Cooper et al., 2000; 2005; Hansel et al., 2003; Zachara et al., 2002). Следовательно, новообразование гетита способствует стабилизации цинка.

Чтобы выяснить распространяется ли данный эффект на другие металлы (помимо Zn) провели дополнительные исследования (Cooper et al., 2006). Смесь гетита (93%) и ферригидрита (7%) с высокой удельной поверхностью 95 м²/г редуцировали с участием бактерий. На смеси

предварительно адсорбировали шесть металлов: Cd(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II). Через 168 ч редуцировалось более 75% частиц ферригидрита. Новообразованное Fe(II) превратилось в гетит, включивший в решетку тяжелые металлы. Прочность их закрепления различна. Исключая Mn(II), тяжелые двухвалентные металлы с радиусом ионов, близким к радиусу железа (III), имеют высокую степень редуционного закрепления, тогда как металл с очень большим радиусом (Pb) закрепляется гетитом не прочно. Другими словами, металлы закрепляются селективно, согласно их атомным радиусам в октаэдрических кристаллах. Подобная зависимость установлена при закреплении тяжелых металлов (урана, кадмия и кобальта) в ходе абиогенного окисления Fe(II), стимулированного нитратом (Lack et al., 2002). Масштабы закрепления определяются близостью радиусов ионов металлов с радиусом Fe(III). Двухвалентные тяжелые металлы с ионным радиусом, гораздо большим радиуса железа Fe(III), сильно деформируют кристаллическую структуру гидроксида, увеличивая свободную энергию барьеров, препятствуя формированию и росту кристаллов гетита, что снижает прочность закрепления тяжелых металлов. К металлам с радиусом, близким к радиусу Fe(III), это относится меньше. Марганец, который не закрепляется гетитом, выпадает из данного ряда металлов. Это исключение объясняется большей склонностью Mn к редокс реакциям, которые идут быстрее, чем для Fe (Villalobos, Tebo, 2005).

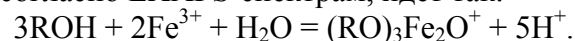
Железо как конкурент тяжелых металлов в органических почвах

Влияние Fe(III) на связи тяжелых металлов с органическим веществом изучено в работе Тайппинга (Tipping et al., 2002). Благодаря прочной связи с карбоксильными и фенольными группами, Fe(III) сильно конкурирует за места в функциональных группах органического вещества. Характер железо-органического взаимодействия зависит от редокс реакций с участием Fe(III). Но пока нет полной ясности в окислительном статусе Fe, находящегося в составе железо-органических комплексов. В одной из работ (Pullin, Cabaniss, 2003) с помощью кинетического метода анализа в природных водах обнаружили как Fe(II)-, так и Fe(III)-фульватнокислые комплексы. Напротив, в работе (Steimann, Shotyk, 1997) в поровой воде болот выявили только Fe(III)-гумусовые комплексы. Здесь высокий окислительный статус железа объясняется более значительным сродством Fe(III), чем Fe(II) к функциональным группам гумусовых кислот.

Важный вопрос об окислительном статусе Fe в составе железо-органических комплексов был разрешен после использования метода EXAFS-спектроскопии. Железо в состоянии (III) гораздо стабильнее, чем Fe(II) в присутствии фенольных групп (Ahrland et al., 1990), тогда как другие лиганды (фенантралины и бипиридины) сильнее стабилизируют Fe(II), чем Fe(III) (Gustafsson et al., 2007).

Подробно изучали связи железа и тяжелых металлов с органическим веществом в верхних горизонтах Oe слоя мор разной степени ожелезненности шведских сподосолей (Gustafsson et al., 2007). Методом EXAFS-спектроскопии в исходном слабоожелезненном образце мор обнаружили несколько типов связей Fe-Fe. Связь Fe-O показывает, что железо присутствует в статусе (III). Прочная и короткая связь Fe-Fe с $d = 3.00 \text{ \AA}$ указывает на присутствие в образце гидроксидов железа, вероятно, гетита. Более длинные связи Fe-Fe протяженностью $d = 3.38 \text{ \AA}$ относятся к комплексам $(\text{FeO}_5)_2\text{O}$ и $(\text{FeO}_5)_3\text{O}$.

У сильноожелезненного образца мор очень короткая связь Fe-O с $d = 2.02 \text{ \AA}$ показывает, что в октаэдрической координации содержится Fe(III), поскольку связи Fe(II) длиннее на $0.10 \text{ \AA}$ (D'Angelo, Benfatto, 2004). Связи Fe-C отражают влияние органических групп, а именно фенолятов и карбоксилатов, с Fe(III). Связи Fe-Fe с необычно большой длиной $d = 3.38 \text{ \AA}$ характерны для гидролизированных частиц железа. Реакция гидролиза железа в органических почвах, согласно EXAFS-спектрам, идет так:



Когда в суспензию слабожелезненного гумусового образца вносили малые дозы железа (0.2 и 0.5 ммоль/л), оно полностью связывалось уже при низком pH 2.3 (Gustafsson et al., 2007).

Благодаря высокому сродству железа и алюминия к гумусовым кислотам, связи тяжелых металлов с гумусом заметно ослабляются после добавления Fe или Al. Особенно заметно конкурирующее влияние Fe и Al (в дозе 1.5 ммоль/л) на закрепление гумусом Ni и V в кислой среде. Менее заметно конкурирующее влияние железа и алюминия для Cd и Co. При этом Fe(III) выступает как более сильный конкурент тяжелым металлам при сорбции гумусом, чем Al(III): при pH 2.3 только 32% алюминия сорбируется гумусом по сравнению 89% железа. Это делает Fe(III) более опасным конкурентом для тяжелых металлов, чем Al (Tipping et al., 2002).

Таким образом, гумус способен закреплять такие металлы, как Cd, Co, Ni, V только при ненасыщенности его конкурирующим металлом – Fe. Включение Fe в состав гумуса снижает его емкость по отношению к тяжелым металлам.

Глава 10. РОЛЬ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ЗАКРЕПЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГИДРОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВАХ

Хотя техногенное загрязнение почв происходит двумя путями: аэралью или гидрогенно, последнее изучено гораздо хуже. Между тем гидрогенное загрязнение может быть более опасным. Неочищенные сточные воды, попадающие в малые реки, загрязняют хотя и ограниченную массу почв, но высокой концентрацией поллютантов, тогда как при аэрогенном загрязнении выбросы рассеиваются на большой территории.

Гидрогенное загрязнение за счет сброса плохо очищенных сточных вод промышленных предприятий приурочено к аллювиальным почвам. Опасность гидрогенного загрязнения обусловлена ограниченной поверхностью аллювиальных почв, на которую приходится высокие концентрации загрязняющих веществ в составе неочищенных сточных вод. Кроме того, аллювиальные почвы обогащаются наилками, загрязненными тяжелыми металлами и металлоидами (Осовецкий, Меньшикова, 2006). Загрязненные наилки включают частицы угля, сажи, цветных металлов, руды, шлаков, магнитных сферул, стекла и т.п. Рассмотрим гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами на примере аллювиальных почв г. Пермь.

В промышленных стоках г. Пермь повышено содержание Cu, Pb, Zn, As, Mo, Ni, Cd, Hg (Щукова, 2005). Основные техногенные поллютанты речных осадков в г. Пермь – Bi, Ag, Zn, Pb, Cu, W, Ni (Осовецкий, Меньшикова, 2006). В результате влияние жидких промышленных стоков и загрязненных наилок на содержание поллютантов в аллювиальных почвах может быть больше, чем почв городских территорий на автоморфных позициях.

Подвижность тяжелых металлов во многом зависит от почвенных новообразований (Fe-Mn конкреций) – эллипсовидных ортштейнов и трубчатых роренштейнов, которые выводят металлы из биологического круговорота, путем сорбции и прочного закрепления (гидр)оксидами железа и марганца. Закрепление металлов предупреждает их попадание в почвенный раствор и затем биологическим путем – в организмы и далее в биологический круговорот.

Пермский край в 1999 г. занимал восьмое место среди регионов России по величине техногенной нагрузки на единицу площади – 4.4 т/км² (Государственный доклад..., 2000). Особенно неблагоприятна в экологическом отношении ситуация в г. Пермь (Осовецкий, Меньшикова, 2006; Состояние и охрана..., 2004). Аллювиальные почвы в городе загрязняются неочищенными промышленными стоками, попадающими в малые реки, притоки р. Кама.

Исследования проводились на аллювиальных почвах малых рек г. Пермь, которые затапливаются в период половодья и покрываются наилками. Разрезы располагались в поймах левых притоков р. Кама: Ива, Егошиха, Данилиха, Мулянка и правого – Ласьва. Разрез серогумусовой глеевой типичной почвы заложен в пойме р. Ива в 300 м от площади Восстания; серогумусовой глеевой типичной почвы – в пойме р. Егошиха, в 100 м от южной дамбы; серогумусовой глеевой типичной почвы – в пойме р. Данилиха, в 500 м от железнодорожного вокзала Пермь-2. Разрез серогумусовой глеевой типичной почвы заложен в пойме р. Мулянка в 200 м от пересечения реки с мостом по ул. Шоссе Космонавтов; серогумусовой глееватой почвы – в пойме р. Ласьва в 1 км ниже по течению от г. Краснокамск. Исследования проводились в 2006 г.; всего вскрыто 5 разрезов, проанализировано 20 образцов почв, а также 10 образцов конкреций.

Сброс промышленных стоков ухудшает качество речной воды. Самое плохое качество у воды из низовий рек Егошиха и Данилиха, вода в них не пригодна для питья. В среднем качество воды в р. Ива отвечает классу 2 (чистая), в устье р. Егошиха – 3 (умеренно загрязненная), в р. Данилиха – 6 (очень грязная), в р. Мулянка вода относится к классам 2–3 качества, а в верховьях за счет высокого содержания нитратов и железа – к классу 4 (Состояние и охрана... 2004).

Специфика гидрогенного загрязнения почв

Легче всего выявить специфику гидрогенного загрязнения, сравнив его с аэрогенным в том же городе. Аэрогенное загрязнение городских почв Перми подробно описано в работе Еремченко и Москвиной (2005). При анализе этих данных мы обращаем внимание не только на средние величины, но и на размах варьирования содержания тяжелых металлов. Согласно данным геохимиков и почвоведов (Саэт и др., 1990; Водяницкий и др., 1995), в техногенных аномалиях варьирование содержания определенных химических элементов выше, чем на фоновых территориях.

Городские почвы Перми (урбаноземы и реплантоземы) загрязнены аэральными поллютантами: Pb, Zn, Cr и Cu (Еремченко и Москвина, 2005). Среднее содержание Pb достигает 71 мг/кг при высоком коэффициенте вариации $V = 254\%$; для Zn оно равно 140 мг/кг при $V = 66\%$; для Cu – 85 мг/кг при $V = 133\%$; для Cr – 238 мг/кг при $V = 55\%$. Оба показателя (среднее значение и широкий размах варьирования) высоки и указывают на техногенное загрязнение городских почв.

Рассмотрим свойства аллювиальных почв. Реакция среды этих почв близка к нейтральной: в среднем значение pH водной вытяжки равно 7.0. Это несколько ниже, чем в городских почвах, где среднее значение $pH_{\text{водн}}$ составляет 7.6. В аллювиальных почвах содержание органического углерода невелико: в среднем $C_{\text{орг}} = 0.46\%$ при $V = 67\%$. Это значительно ниже, чем в поверхностных горизонтах урбаноземов и реплантоземов, где в среднем $C_{\text{орг}} = 4.0\%$; а $V = 125\%$.

Содержание подвижного фосфора и калия по Кирсанову в аллювиальных почвах невысокое. Таким образом, у аллювиальных почв показатели плодородия низкие. За счет малого содержания гумуса, в аллювиальных почвах в целом снижена способность к закреплению тяжелых металлов. В табл. 25 приведено содержание тяжелых металлов в мелкоземе аллювиальных почв.

В табл. 26 даны средние значения содержания тяжелых металлов и показатели их варьирования в мелкоземе как аллювиальных почв, так и урбаноземов и реплантоземов.

Содержание свинца в аллювиальных почвах (32 мг/кг) ниже, чем в урбаноземах и реплантоземах (71 мг/кг). Это не удивительно, ведь основным источником загрязнения почв свинцом являются присадки к бензину, в результате Pb распространяется, главным образом, аэральным путем.

Иная ситуация с содержанием цинка, никеля и хрома. Среднее количество Zn в аллювиальных почвах (212 мг/кг) в 1,5 раза выше, чем в урбаноземах и реплантоземах. Все это говорит об интенсивном гидрогенном загрязнении почв Zn. Значительно загрязнены аллювиальные почвы никелем, среднее содержание составляет 149 мг/кг, что в 4 раза выше, чем в урбаноземах и реплантоземах. При этом характерно значительное варьирование значений количества никеля в аллювиальных почвах: $V = 86\%$. Это позволяет говорить о гидрогенном никелевом загрязнении аллювиальных почв г. Пермь. Содержание хрома в аллювиальных почвах (289 мг/кг) превышает его количество в урбаноземах и реплантоземах (238 мг/кг), высокое варьирование в аллювиальных почвах ($V = 107\%$) указывает на техногенное происхождение загрязнения.

И урбаноземы–реплантоземы, и аллювиальные почвы загрязнены Cu и Cr. В почвах содержание Cu превышает ПДК в 1,5 раза, а Cr превышает почвенный кларк по Боуэну –70 мг/кг (Bowen, 1979) в 3,5–4 раза.

Помимо гидрогенного загрязнения тяжелыми металлами и металлоидами сточных вод, аллювиальные почвы могут загрязняться наилком. Чтобы учесть его вклад, сопоставим химический состав наилок с составом толщи аллювиальных почв. Для этого используем коэффициент «твердофазного загрязнения тяжелыми металлами аллювиальных почв» K(наилок).

Таблица 25. Содержание тяжелых металлов в мелкозем аллювиальных почв г. Пермь, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cr
Пойма р. Данилиха													
Наил ок	0–2	155	67	173	7	–	48	37	250	12	104	–	300
AJg	0–22	262	121	349	17	–	90	55	267	17	241	–	600
G [~]	22–70	480	245	401	7	–	57	46	278	19	229	–	1400
Пойма р. Ива													
Наил ок	0–2	120	86	139	10	4	15	59	266	25	225	–	200
AJg	0–15	89	70	115	7	–	27	59	267	20	281	–	200
G [~]	15–30	60	54	87	11	–	8	49	288	21	257	–	200
Cg [~]	30–70	60	53	89	10	7	6	50	301	18	231	–	200
Пойма р. Егошиха													
Наил ок	0–2	291	113	318	9	4	53	46	266	20	204	–	500
AJg	0–15	338	99	458	6	–	38	42	286	20	230	–	500
G [~]	15–30	312	88	376	13	11	16	52	281	24	263	–	400
C2g [~]	30–50	280	123	343	10	–	46	64	266	22	262	–	400
Пойма р. Ласьва													
Наил ок	0–2	63	43	629	17	8	20	69	407	23	151	12	100
AJ	0–10	50	23	69	4	4	16	67	217	26	267	14	100
C1g [~]	10–30	59	36	137	17	13	94	64	269	29	295	15	100
C2g,h [~]	30–50	51	39	76	13	–	16	59	228	25	307	14	100
C3g [~]	50–80	56	46	61	13	7	11	53	253	27	418	11	200
C4g [~]	80–100	40	25	62	16	–	16	61	234	29	412	11	100
Пойма р. Мулянка													
AJg	0–10	81	56	102	4	4	23	52	294	24	299	10	50
C1g [~]	10–20	63	70	114	18	7	21	54	279	26	242	11	70
G [~]	30–70	63	65	141	16	–	20	56	282	23	229	12	70
	ПДК	85	55	100		2	30						
	ОДК	80	132	220		10	130				350		

Примечание. Здесь и далее прочерк – ниже предела обнаружения.

Таблица 26. Сравнение содержания тяжелых металлов в урбаноземах и реплантоземах с их содержанием в мелкоземе аллювиальных почв г. Пермь, мг/кг

Элемент	Урбаноземы и реплантоземы*					Аллювиальные почвы				
	<i>n</i>	диапазон	среднее	σ	$V, \%$	<i>n</i>	диапазон	среднее	σ	$V, \%$
Ni	69	30–300	39	24	63	20	60–480	149	129	86
Cu	70	20–1000	85	113	133	20	23–245	76	50	66
Zn	70	60–500	140	93	66	20	61–629	212	163	77
Pb	69	6–1500	71	181	254	20	6–94	32	25	78
Sr	70	0–700	257	187	73	20	217–407	274	38	14
Cr	70	20–700	238	132	55	20	50–1400	289	309	107
As		Не опр.				10	4–13	7	3	46

* По данным Еремченко и Москвитиной (2005).

Примечание. Здесь и далее *n* – повторность, σ – стандартное отклонение, *V* – коэффициент вариации.

Таблица 27. Значения коэффициента твердофазного загрязнения тяжелыми металлами аллювиальных почв $K_{\text{наилкок}}$

Пойма реки	Ni	Cu	Zn	Cr	Pb	Rb	Sr	Zr	Среднее
Данилиха	0,42	0,32	0,45	0,26	0,71	0,55	0,91	0,45	0,51
Ива	1,81	1,51	1,48	1,0	1,38	1,14	0,91	0,91	1,27
Егошиха	0,95	1,07	0,82	1,16	1,53	0,85	0,96	0,81	1,02
Ласьва	1,22	1,19	3,95	0,77	0,66	1,16	1,67	0,42	1,38

$$K_{\text{наилкок}} = C_{i\text{наилкок}} : C_{i\text{почва}},$$

где $C_{i\text{наилкок}}$ и $C_{i\text{почва}}$ – содержание *i*-го металла в наилке и его средневзвешенное содержание в профиле аллювиальной почвы. Очевидно, в случае $K_{\text{наилкок}} > 1$, можно говорить о потенциальном твердофазном загрязнении аллювиальных почв за счет отложения наилка. При продолжении этой тенденции с годами произойдет обогащение современного аллювия техногенными металлами преимущественно в составе твердой фазы.

В табл. 27 представлены значения коэффициентов твердофазного загрязнения тяжелыми металлами аллювиальных почв. Видно, что коэффициент $K_{\text{наилкок}}$ варьирует в широких пределах: от 0.26 для Cr в почве в пойме р. Данилиха до 3.95 для Zn в почве в пойме р. Ласьва.

При рассмотрении средних значений коэффициента $K_{\text{наилкок}}$ для четырех почв наблюдается определенная закономерность. Высокими средними значениями коэффициента $K_{\text{наилкок}} > 1$ отличаются почвы в пойме рек Ива (1.27) и Ласьва (1.38). Очевидно, что эти аллювиальные почвы в настоящее время обогащаются тяжелыми металлами за счет поступления грязного наилка с речной водой. Напротив, в почве поймы р. Данилиха среднее значение коэффициента $K_{\text{наилкок}}$ низкое $0.51 < 1$. Следовательно, сама почва загрязнена сильнее, чем поступающий с речной водой наилкок.

Накопление тяжелых металлов в мелкоземе

Приуроченность техногенных тяжелых металлов к аллювиальным почвам легкого гранулометрического состава. Известно, что в осадочных породах, где микроэлементы сорбируются глинистыми коллоидами, их содержание в глинах гораздо выше, чем в песках. Так, в земной коре кларк цинка достигает в глинах 95 мг/кг, тогда как в песчаниках всего – 16 мг/кг (Добровольский, 2003). Такого рода различия

установлены для многих других металлов. Поэтому ОДК для них приняты гораздо более высокими в суглинистых и глинистых почвах, чем в песчаных и супесчаных (Большаков и др., 1999). Так же различаются концентрации тяжелых металлов и в фоновых почвах разного гранулометрического состава. В наилке тяжелые металлы и металлоиды также сорбируются на глинистых минералах, обеспечивая положительную корреляционную связь ряда элементов с содержанием илстых частиц в наилке (Осовецкий, Меньшикова, 2006).

Все это позволяло рассчитывать на зависимость концентрации микроэлементов от содержания илистой фракции в аллювиальных почвах. Подсчет коэффициентов корреляции показал, однако, другую картину. Только для свинца коэффициент корреляции с количеством ила положительный, хотя и очень слабый 0.10. Для стронция, цинка, никеля, меди и хрома корреляция была отрицательной: –0.42; –0.47; –0.53; –0.55 и –0.56 соответственно. Следовательно, Sr, Zn, Ni, Cu и Cr при загрязнении аллювиальных почв концентрируются в почвах более легкого гранулометрического состава. В чем причина этого явления?

Вероятно, решающее значение имеет фильтрационная способность более легких почв, что позволяет ионам Sr, Zn, Ni, Cu, Cr мигрировать на большое расстояние. Но в тяжелых почвах гидрогенные поллютанты задерживаются прямо в ложе реки, не проникая далеко от русла. Таким образом, высокая загрязненность более легких почв, свидетельствует, что основным фактором загрязнения аллювиальных почв является гидрогенный, за счет грязных промышленных стоков, а не твердофазный за счет наилка.

Превышение значений ПДК и ОДК тяжелыми металлами. Возвратимся к табл. 27. Видно, что максимальное содержание тяжелых металлов в мелкоземе почв загрязненных рек. В почве поймы р. Данилиха содержание Ni достигает 480, а цинка – 400 мг/кг. Минералогический анализ русловых наилок р. Данилиха показал отсутствие в них минералов-носителей Ni и Zn (Осовецкий, Меньшикова, 2006). Следовательно, Ni и Zn накапливаются в почве из сточных вод.

В почве бассейна р. Егошиха количество Ni достигает 340, а Zn – 460 мг/кг. Долина р. Ива относительно чиста: в ее почвах содержание никеля не превышает 90, а цинка – 120 мг/кг.

Подсчитаем превышение ПДК для тяжелых металлов Ni, Cu, Zn, Pb и ОДК для As в мелкозем аллювиальных почв (табл. 28). Использование ОДК для мышьяка связано с тем, что принятое значение ПДК (2 мг/кг) для мышьяка слишком низкое: оно ниже среднего содержания мышьяка в почвах мира (5 мг/кг) (Добровольский, 2003), что абсурдно.

Мелкозем почвы бассейна р. Данилиха оказался весьма грязным: превышение ПДК для Ni составляет 1,8–5,6; для Cu – 1,2–4,5, для Zn – 1,7–4,0. То же относится к мелкозему почвы бассейна р. Егошиха, где превышение ПДК для Ni составляет 3,3–4,0; для Cu – 1,6–2,2; для Zn – 3,2–4,6.

Таблица 28. Превышение ПДК тяжелыми металлами микроэлементов в мелкозем аллювиальных почв $K_{\text{ПДК}} = C_{\text{образец}} : C_{\text{ПДК/ОДК}}$

Пойма реки	Горизонт	Глубина, см	Ni	Cu	Zn	As*	Pb
Данилиха	Наилки	0–2	1,8	1,2	1,7	–	1,6
	AJg	0–22	3,1	2,2	3,5	–	3,0
	G [~]	22–70	5,6	4,5	4,0	–	1,9
Ива	Наилки	0–2	1,4	1,6	1,4	0,4	0,5
	AJg	0–15	1,1	1,3	1,2	–	0,9
	G [~]	15–30	0,7	1,0	0,9	–	0,3
	Cg [~]	30–70	0,7	0,9	0,9	0,7	0,2
Егошиха	Наилки	0–2	3,4	2,1	3,2	0,4	1,8
	AJg	0–15	4,0	1,8	4,6	–	1,3

Ласьва	G [~]	15–30	3,7	1,6	3,8	1,1	0,5
	C2g [~]	30–50	3,3	2,2	3,4	–	1,5
	Наилок	0–2	0,7	0,8	6,3	0,8	0,6
	AJ	0–10	0,6	0,4	0,7	0,4	0,5
	C1g [~]	10–30	0,7	0,6	1,4	1,3	3,1
	C2g,h [~]	30–50	0,6	0,7	0,8	–	0,5
Мулянка	C3g [~]	50–80	0,7	0,8	0,6	0,7	0,4
	C4g [~]	80–100	0,5	0,5	0,6	–	0,5
	AJg	0–10	0,9	1,0	1,0	0,4	0,8
	C1g [~]	10–20	0,7	1,3	1,2	0,7	0,7
	G [~]	30–70	0,7	1,2	1,4	–	0,7

* Превышение ОДК.

Мелкозем почв бассейна рек Ласьва и Мулянка более чистый. В почве бассейна р. Ласьва превышения ПДК нет: для никеля $K_{ПДК} = 0,5–0,7$; меди $K_{ПДК} = 0,4–0,8$, Zn – 0,6–1,4. В мелкозем почвы в пойме р. Мулянка превышение ПДК незначительное: для Cu $K_{ПДК} = 1,0–1,3$, Zn $K_{ПДК} = 1,0–1,4$.

Накопление тяжелых металлов в Fe-роhrenштейнах

Содержание Fe-роhrenштейнов и количество в них тяжелых металлов. Содержание роhrenштейнов и их состав показаны в табл. 29. Больше всего роhrenштейнов (свыше 2% от массы мелкозема) образовалось в светлогумусовой глееватой легкоглинистой почве в пойме р. Ласьва. Минимально обогащена ими светлогумусовая глеевая типичная среднесуглинистая почва в пойме р. Ива: всего 0.04 % от массы мелкозема.

Таблица 29. Содержание, размер роhrenштейнов и количество в них тяжелых металлов и металлоидов

Горизонт	Глубина, см	Роренштейны		Тяжелые металлы металлоидов, мг/кг												
		% от массы почвы	d/l, мм	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cr	
Пойма р. Ива																
AJg	0–15	0,04	0,5/3	31	25	76	–	9	23	35	453	32	188	8	100	
Пойма р. Егoшиха																
G [~]	15–30	0,8	1,5/10	441	114	314	–	–	65	48	199	18	185	10	500	
Пойма р. Данилиха																
AJg	0–22	0,3	1,5/15	264	156	343	–	9	100	42	307	22	182	11	600	
Пойма р. Мулянка																
AJg	0–10	0,2	3/5	146	235	13	13	11	57	45	247	16	169	8	250	
C1g [~]	10–20	0,3	3/5	95	108	260	–	14	25	49	339	21	183	11	140	
G [~]	30–70	0,05	4/5	215	177	60	16	–	107	51	193	14	122	6	320	
Пойма р. Ласьва																
AJ	10–30	2,6	2/10	101	121	888	33	11	1530	87	278	28	220	6	100	

C2g,h	30–50	2,5	1,5/7	58	42	262	21	27	41	63	221	32	218	11	50
C3g	50–80	1,3	1,5/5	73	74	677	6	42	59	63	222	34	248	14	60
C4g	80–100	0,5	1,5/5	67	56	116	15	13	27	67	210	33	225	13	90

Примечание. d – диаметр, l – длина.

По своим размерам Fe-роhrenштейны относятся к мелким новообразованиям. Если представить себе роhrenштейны в виде цилиндров, то их размеры можно выразить через диаметр и высоту. Максимальный объем (60 мм^3) у роhrenштейнов из светлогумусовой глеевой типичной среднесуглинистой почвы поймы р. Мулянка. Роhrenштейны из светлогумусовой глееватой почвы поймы р. Ласьва достигают 30 мм^3 . У других роhrenштейнов объем еще меньше.

Переходя к анализу состава новообразований, начнем с основных различий в генезисе ортштейнов и роhrenштейнов. Македонов (1966) различает генезис Fe-роhrenштейнов и Mn-Fe ортштейнов. Отметим, что сведений об ортштейнах публикуется гораздо больше, чем о роhrenштейнах.

В аллювиальных почвах г. Пермь образуются мелкие Fe-роhrenштейны с отверстиями, но не округлые ортштейны. Трубочатые конкреции характерны для супераквальных условий и формируются непосредственно над уровнем грунтовых вод под влиянием органических лигандов (оксалатов, цитратов и др.) в зоне корневых выделений.

Что касается округлых Fe-Mn ортштейнов, то они образуются другим путем – в основном за счет переменного редокс режима при участии микроорганизмов. В период уменьшения E_H образуются подвижные формы Fe(II) и Mn(II), а в период увеличения E_H эти элементы окисляются и формируют округлые Fe-Mn ортштейны.

Слабое образование Fe-Mn ортштейнов в аллювиальных почвах объясняется многими причинами. Одна из них – слабое развитие оксидогенеза, а Fe(II) не участвует в редукционных процессах, ответственных за образование конкреций. Действительно, мессбауэровская спектроскопия выявила различные Fe(II)-минералы в наилке малых рек. В наилке почвы в пойме р. Ласьва присутствуют магнетит и Fe(II)-глауконит; но их мало, и коэффициент окисления железа высокий: $K_o = \text{Fe}^{3+} : (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) = 0.91$. В наилке почвы поймы р. Егошиха присутствуют магнетит и Fe(II)-хлорит, этих минералов значительно больше, и коэффициент окисления железа K_o уменьшается до 0.77. Это достаточно низкое значение. Подчеркнем, что в почвах подзолистого ряда Русской равнины коэффициент окисления железа выше и в среднем составляет 0.94–0.98.

Оказалось, что в роhrenштейнах концентрация некоторых химических элементов гораздо выше, чем в мелкоземле аллювиальных почв. В роhrenштейнах почвы бассейна р. Ласьва количество Pb достигает 1530, Zn – даже 888 мг/кг. Именно благодаря концентрации Pb и Zn в роhrenштейнах, мелкозем этой почвы остается относительно чистым. В роhrenштейнах почвы бассейна р. Данилиха содержание Cu достигает 340, а Cr – 600 мг/кг (табл. 29), но масштабы стяжения этих металлов в конкрециях не велики – конкреций слишком мало (0.3%).

Был выполнен расчет средних значений содержания тяжелых металлов и их вариации в роhrenштейнах (табл. 30). В роhrenштейнах среднее содержание ряда элементов значительно выше кларкового. Особенно это касается цинка, никеля, меди, свинца, хрома, что говорит о техногенности этих элементов. С этим согласуются данные о высоком варьировании содержания ряда элементов. Содержание Ni превышает почвенный кларк в 7,5 раз, Cu и Pb – в 5–6 раз, Zn и Cr – в 3–3,5 раз.

Чем обосновано накопление свинца и меди в роренштейнах? Оно объясняется особыми химическими свойствами этих элементов. Есть мнение, что в характерных для биосферы условиях свинец окисляется до оксида PbO и диоксида PbO₂ (Орлов, и др., 2002). Но Горбатов и Зырин (1988) в опытах с Pb²⁺ установили значительную его сорбцию черноземом и предположили сильное специфическое поглощение Pb органическим веществом. В дальнейшем это было убедительно доказано с использованием синхротронной рентгеновской техники. Свинец имеет сильное сродство к органическим лигандам и предпочтительно хелатируется функциональными группами ароматических колец, формируя прочные бидентар-

Таблица 30. Среднее содержание тяжелых металлов в роренштейнах и его варьирование

Элемент	Среднее	Диапазон	σ	$V, \%$
As	14	0–42	12,5	89
Zn	323	60–888	265	82
Ni	150	31–264	126	84
Cu	102	25–177	51	50
Pb	203	23–1530	467	230
Sr	267	193–453	81	30
Ga	10	0–33	11	110
Nb	10	6–14	3	30
Zr	194	122–248	35	18
Cr	221	50–600	194	88

ные комплексы (Heinrichs, Mayer, 1977; Manseau et al., 1996). Теперь, что касается сродства меди к фазам-носителям. Ранее считалось, что Cu в почвах входит преимущественно в состав силикатов (Зырин и др., 1974). Но позже геохимиками было доказано, что подавляющая часть меди находится в виде комплексов с органическим веществом (Линник, Набиванец, 1986), за счет прочных связей Cu²⁺ с гумусовыми кислотами. Органические комплексы Cu²⁺ в почвах идентифицированы методами синхротронной рентгеновской техники (Manseau et al., 2002). Накопление металлов-органотрофов (Cu и Pb) подтверждает роль органических лигандов в формировании роренштейнов.

Хром и никель относятся к сидерофилам, они могут прочно закрепляться гидроксидами железа в составе Fe- роренштейнов. Что касается Zn, то он способен закрепляться разными фазами.

Концентрация тяжелых металлов в Fe-роренштейнах относительно мелкозема. Накопление тяжелых металлов в новообразованиях принято сравнивать с содержанием их в мелкоземе, используя коэффициент концентрации: $K_k = C_{\text{новообр}} : C_{\text{мелк.}}$. При этом мы столкнулись с одним затруднением. В связи с низким содержанием некоторых элементов (As и Nb) коэффициент K_k для ряда роренштейнов обращается в бесконечность. Чтобы избежать этого, для тех образцов мелкозема, где содержание элементов ниже предела обнаружения, приняли содержание As равным 3 мг/кг (предел обнаружения мышьяка рентгено-флуоресцентным методом 4 мг/кг), а Nb 5 мг/кг при пределе обнаружения в 6 мг/кг. Это допущение обеспечивает минимальные значения коэффициента концентрации. Результаты подсчета приведены в табл. 31, а в табл. 32 представлены статистические показатели распределения коэффициента K_k в роренштейнах.

В почве поймы р. Ласва Fe-роренштейны обогащены As (табл. 31). Арсенаты, так же как и фосфаты, и хроматы, прочно и в большом количестве закрепляются гидроксидами железа особенно в кислой среде (Водяницкий, 2005; Pedersen et al., 2006). На поверхности гетита αFeOOH образуются прочные комплексы с As(III) за счет внутрисферного механизма закрепления. Поверхностный комплекс As(III)-гетит

благодаря своей устойчивости играет важную роль в закреплении арсенатов (Pedersen et al., 2006). Таким образом, приуроченность As к Fe-роhrenштейнам связана с новообразованием тонких реакционных частиц гидроксидов железа, прочно закрепляющих большое количество As(III).

Посмотрим, каковы средние значения коэффициента концентрации K_k (табл. 32). Все элементы можно разделить на 3 группы: одни концентрируются в роhrenштейнах, другие – в них не концентрируются, а третьими новообразования обеднены. К первой группе относятся As, Zn, Ni, Cu, Cr и Pb, для которых $K_k > 1$; ко второй – Sr, Nb, Ga и Y, для которых $K_k \approx 1$; к третьей – Zr и Rb, для них $K_k < 1$.

Таким образом, в новообразованиях накапливаются весьма опасные элементы. При этом они концентрируются в роhrenштейнах в разной степени. Максимально в роhrenштейнах концентрируется мышьяк за счет участия гидроксидов железа: в среднем $K_{k_{As}}$ достигает 3,2. За ним идет цинк, для которого в среднем $K_{k_{Zn}}$ равно 3,0.

Таблица 31. Коэффициенты концентрации тяжелых металлов в роhrenштейнах $K_k = C_{\text{новообр}} : C_{\text{мелк}}$

Пойма реки	Горизонт	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cr
Данилиха, Ива, Егошиха	AJg	1.0	1.3	1.0	0.0	3.0	1.1	0.8	1.1	1.3	0.7	2.2	1.0
	AJg	0.3	0.4	0.7	0.0	3.0	0.8	0.7	1.7	1.6	0.7	1.6	0.5
	G [~]	1.4	1.3	0.8	0.0	0.0	4.1	0.9	0.7	0.7	0.7	2.0	1.2
	AJ	1.7	3.4	6.5	1.9	0.8	16.3	1.4	1.0	1.0	0.7	0.4	1.0
Ласьва	C2gh [~]	1.1	1.1	3.4	1.6	9.0	2.6	1.1	1.0	1.3	0.7	0.8	0.5
	C3g [~]	1.3	1.6	11.1	0.5	6.0	5.4	1.2	0.9	1.3	0.6	1.3	0.3
	C4g [~]	1.7	2.2	1.9	1.0	4.3	1.7	1.1	0.9	1.1	0.5	1.2	0.9
	AJg	1.9	2.6	2.3	3.2	2.7	2.5	0.9	0.8	0.7	0.6	0.8	5.0
	C1g [~]	1.5	1.5	2.3	0.0	2.0	1.2	0.9	0.2	0.8	0.8	1.0	2.0
	G [~]	3.4	2.7	0.4	1.0	1.0	5.3	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5	4.6
Мулянка													

Таблица 32. Статистические показатели распределения коэффициентов концентрации K_k тяжелых металлов в роhrenштейнах

Элемент	Среднее	Max	Min	σ	$V, \%$
As	3.2	3.0	0.0	2.7	84
Zn	3.0	6.5	0.4	3.3	110
Ni	1.5	3.4	0.3	0.8	53
Cu	1.8	3.4	0.4	0.9	50
Pb	4.1	16.3	0.8	4.6	112
Sr	1.0	1.7	0.8	0.3	30
Nb	1.2	2.2	0.4	0.6	50
Zr	0.7	0.8	0.5	0.1	14
Ga	1.0	3.2	0.0	1.1	110
Rb	1.0	1.4	0.7	0.2	20
Y	1.0	1.6	0.0	0.3	30
Cr	1.7	5.0	0.3	1.7	100

Никель и хром не только сосредоточены в Fe-роhrenштейнах, но и рассеяны в мелкозем. У них не высокие значения коэффициента $K_k = 1,5-1,7$ (табл. 32). Подчеркнем, что в мелкозем значительная часть токсичных элементов сорбирована обменно, т.е. слабее, чем в составе конкреций, где некоторые токсиканты (As, Cr и др.) прочно (не обменно) закреплены оксидами марганца и гидроксидами железа.

Не осаждаются на микроадсорбционных барьерах стронций, ниобий, галлий, иттрий. Обоedнение роhrenштейнов цирконием и рубидием, связано с относительным их накоплением в мелкозем, вероятно, в составе грубодисперсных фракций.

Обратимся к анализу степени варьирования коэффициента концентрации K_k : размах его варьирования широк: от 14 до 112% (табл. 32). Вероятно, это связано с разной реакцией элементов на физико-химические и прочие условия образования роhrenштейнов. Если какие-то элементы чувствительны к условиям в различных генетических горизонтах, то варьирование коэффициента K_k для них будет высоким, и наоборот. Как видно из табл. 32, широко изменяются коэффициенты K_k для Zn, Pb, Ga и Cr ($V > 100\%$). Вероятно, эти элементы чувствительны к вариации физико-химических условий и накапливаются в разной степени в роhrenштейнах разных почв. Другие элементы (Sr, Zr, Rb, Y), у которых $V < 30\%$, нечувствительны к изменениям физико-химических условий в горизонтах аллювиальных почв.

Согласно Перельману (1975), к активным водным мигрантам принадлежат Zn, Cu, Ni, Pb. Они подвижны в кислой среде и малоподвижны в нейтральной и щелочной, в результате чего осаждаются на щелочном барьере. Но исследованные почвы не различаются по реакции среды – почти у всех она нейтральная. Эти металлы и мышьяк осаждаются, главным образом, на микрогеохимических барьерах вокруг новообразований. Роhrenштейны представляют собой пример адсорбционного микробарьера для многих элементов, закрепляющихся с участием органических лигандов и гидроксидов железа.

Геохимическая значимость микробарьеров определяется количеством конкреций и накоплением в них тяжелых металлов. Оказывается, что только в аллювиальной почве поймы р. Ласва микробарьеры существенно влияют на геохимию элементов. Таких элементов всего два: Pb и Zn. В верхнем горизонте почвы доля Pb в составе роhrenштейнов достигает 42% от его количества в мелкозем, а доля Zn – 17%. В остальных почвах влияние геохимических микробарьеров несущественно из-за низкой доли конкреций.

Роhrenштейны, как и некоторые другие новообразования, не являются надежными хранителями токсичных микроэлементов. При кардинальной смене водно-воздушных и других условий в почве возможно разрушение роhrenштейнов, особенно мелких. Оценим, насколько увеличится содержание микроэлементов в мелкозем при полном разрушении роhrenштейнов. Оказывается, только в верхнем горизонте почвы в бассейне р. Ласва произойдет заметное увеличение содержания микроэлементов в мелкозем. Это относится к свинцу и цинку. Содержание Pb возрастет от 94 до 134 мг/кг, что значительно превышает ПДК (30 мг/кг). Содержание Zn увеличивается от 137 до 160 мг/кг и также сильно превышает ПДК (100 мг/кг). В остальных аллювиальных почвах вклад тяжелых металлов, депонированных в роhrenштейнах, при их полном разрушении не окажет заметного влияния на загрязненность мелкозема.

Глава 11. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Fe-МЕЛИОРАНТОВ И Fe-БАРЬЕРОВ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Учитывая активность соединений железа в закреплении тяжелых металлов, не удивительно, что предпринимаются усилия для использования их свойств в искусственном закреплении поллютантов. Такой поход становится оправданным, когда мигрирующие с водой тяжелые металлы угрожают водоемам: рекам и озерам. Для фиксации тяжелых металлов в загрязненных почвах и осадках широко применяют железосодержащие отходы, природные Fe-минералы (сульфиды) и металлическое железо. Технологии при этом используются разные: от стандартного внесения в почву мелиорантов до установления барьеров на пути движения водного загрязненного потока.

Железосодержащие мелиоранты

Красный гипс – побочный продукт производства пигмента диоксида титана. Он содержит около 1/3 оксидов железа. Титан экстрагируют серной кислотой из песка, содержащего ильменит (FeTiO_3), что приводит к образованию сульфатных отходов. После их нейтрализации известью, образуется красный, ожелезненный гипс (Gadepalle et al., 2007).

В одном из опытов изучали действие 2% красного гипса на рост райграса и салата (Lombi et al., 2004). Рост райграса улучшился, а салата нет. Содержание подвижной меди в почве снизилось на 84%, но мышьяка – значительно меньше.

В другом опыте вносили красный гипс и фосфогипс для закрепления меди, свинца, кадмия в кислых почвах искусственно, загрязненных металлами (Illera et al., 2004). Начальная концентрация в растворе подвижных металлов варьировала от 10 до 1000 мг/л. Оба мелиоранта в дозе 1% усилили закрепление этих металлов. Применение красного гипса и фосфогипса уменьшило концентрацию Pb на 98%. Влияние на другие металлы было слабее. Концентрация меди сократилась на 9% при внесении красного гипса, тогда как фосфогипс на нее не подействовал. Концентрация кадмия сократилась на 6% при добавлении красного гипса и на 2% фосфогипса. Красный гипс эффективнее закреплял в почве свинец, чем медь и кадмий. Предполагается, что закрепление свинца красным гипсом и фосфогипсом идет за счет образования минерала англезита PbSO_4 .

Аналогичный результат получен при действии красного, гематитсодержащего шлама на загрязненных кислых почвах. Последовательная химическая экстракция показала, что красный шлам больше закрепляет Pb, чем Cd и Cu (Garrido et al., 2005).

Соли железа признаны эффективными фиксаторами тяжелых металлов и мышьяка. Распространенный метод ремедиации почв – внесение сульфата железа(III) (Warren, Alloway, 2003; Hartley et al., 2004). В почве сульфат железа осаждается в форме гидроксидов. В дозе 1% от массы почвы вносили следующие препараты: гетит, железистый песок, размером 2–4 мм, смесь сульфата железа (98%) и извести (2%) и одну известь. Эффективность закрепления As снижалась в ряду: сульфат железа > железистый песок > гетит > известь (Hartley et al., 2004). При использовании сульфата железа содержание доступного мышьяка уменьшилось до 12–13% от исходного очень высокого уровня. Закрепление As, в первую очередь, развивается за счет повышения E_H раствора.

Отмечено улучшение роста ряда сельскохозяйственных культур при внесении в почву 0.5 % сульфата железа (Warren, Alloway, 2003). Дальнейшее увеличение дозы до 1% не привело к соответствующему закреплению As, но снизило подвижность Mn. Известь препятствует увеличению кислотности при распаде сульфата железа. Целесообразно использовать сульфат железа совместно с известью и цеолитами.

Помимо фиксирующего действия на тяжелые металлы, сульфат железа обладает сильным структурообразующим действием. В Италии из отходов производства двуокиси титана получен дешевый препарат – глоталь, который содержит 43% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 34% CaSO_4 , 12% H_2O с pH 2.2

(Водяницкий, 1985). При дозе глотали 2% в местной карбонатной почве с pH 8.6 содержание глинистых частиц уменьшилось с 34 до 5%, а пылеватых увеличилось с 44 до 60%. При этом коэффициент фильтрации увеличился втрое, а плотность снизилась с 1.2 до 1.1 г/см³.

В полевых опытах после внесения 20 т/га глотали в глинистую карбонатную почву инфильтрация увеличилась в 13 раз. На щелочных почвах Италии урожай зерна кукурузы увеличился на 75%, пшеницы – на 30%, сорго – в 4 раза (Водяницкий, 1985).

Красный шлам образуется как побочный продукт при производстве алюминия из бокситов. У красного шлама сильнощелочная реакция среды (pH > 11), что создает проблемы при его хранении. В его состав входят гематит, бемит, кварц, содалит (алюмосиликат натрия) и гипс (Gadepalle et al., 2007). Высокое содержание оксидов железа способствует снижению подвижности и токсичности тяжелых металлов в мелиорированной почве.

Щелочной красный шлам нейтрализуют известью или сульфатом железа и затем вносят в легкие песчаные почвы, слабо закрепляющие фосфор (Summers et al., 1996; Warren, Alloway, 2003; Friesl et al., 2003; Hartley et al., 2004; Illera et al., 2004; Brunori et al., 2005).

В вегетационном опыте выращивали травы на загрязненной почве, обработанной красным шламом в дозах 3 и 5% (Gadepalle et al., 2007). Почва содержала 3950 мг Zn/кг, 3780 мг Pb/кг, 78 мг Cd/кг. Полное проективное покрытие травой было достигнуто при высокой дозе шлама и сопровождалось значительным уменьшением концентрации данных металлов в траве.

Аналогичный вариант получен в полевом опыте при внесении красного шлама на загрязненных участках с клевером и райграсом (Summers et al., 1996). При внесении шлама в дозе 40 т/га урожай культур увеличился на 1/4 от контроля.

Кроме простого внесения мелиорантов-отходов, их вносят в сочетании с природными материалами. В вегетационном опыте изучали легкие почвы Австрии, искусственно загрязненные 700 мг Zn/кг, 250 мг Cr/кг, 100 мг Ni/кг, 100 мг V/кг, 7 мг Cd/кг (Friesl et al., 2003). Вносили 10 г/кг красного шлама, 20 г/кг цеолита и 3 г/кг извести. В травах содержание кадмия снизилось до 38–87 % от контроля, цинка – 50–81 %, никеля – 66–87 %. Мелиоративный эффект железосодержащих отходов для разных элементов варьирует в широких масштабах, что не удивительно, учитывая сложные отношения между ними и сорбентом.

Геохимические барьеры на основе железа

Искусственные барьеры на основе Fe(0). Ремедиационные геохимические барьеры широко применяют для очистки загрязненных вод. При этом искусственные барьеры часто формируются из веществ, не характерных для природной обстановки. Для закрепления токсических элементов с переменной степенью окисления активно применяют сильные редокс барьеры. Искусственные барьеры эффективны при химическом сродстве реактива к поллютанту и могут быть успешны при соблюдении ряда условий: 1) реактив должен образовывать нерастворимый осадок из металлов-поллютантов или обеспечивать их прочную сорбцию; 2) барьер должен сохранять работоспособность долгое время; 3) реактив должен быть доступным и дешевым (Rotting et al., 2006; Skovbjerg et al., 2006).

В качестве реактивов для усиления действия ремедиации применяют вещества, не характерные для почв. Для задержания мигрирующих с грунтовой водой тяжелых металлов и металлоидов используют смеси песка, глины и тонко измельченного железного лома (несколько процентов), которые помещаются в траншею, вырытую перпендикулярно движению загрязненного потока (Skovbjerg et al., 2006).

Металлическое железо Fe(0) резко усиливает действие барьера по сравнению с природными Fe-соединениями (Cantrell et al., 1995; Blowes et al., 2000; Kreuzer, 2000; Roh et al., 2000; Zhang, 2003; Wilkin et al., 2005; Kanel et al., 2006; Wu et al., 2006). Чаще всего такие геохимические барьеры устраивают для очистки почвенно-грунтовых вод от хрома (Cantrell et al., 1995; Powel et al., 1995; Blowes et al., 1997; Pratt et al., 1997;

Melitas et al., 2001;), мышьяка (Lackovic et al., 2000; Farrell et al., 2001; Su, Puls, 2001; Manning et al., 2002; Lien, Wilkin, 2005;) и цинка (Shokes, Moller, 1999; Herbert, 2003; Wilkin, McNeil, 2003).

За счет коррозии металлического железа и образования новых минералов эффективность барьера может снижаться (Reardon, 1995; Liang et al., 2000; Wilkin et al., 2003). Со временем на барьере иногда образуются менее активные Fe-минералы (Liang et al., 2000), возможно также закупоривание порового пространства барьера и уменьшение фильтрации загрязненной воды (Blowes et al., 2000; Liang et al., 2000; Phillips et al., 2000).

Один из удачных искусственных барьеров сооружен вблизи г. Элизабет в штате Северная Каролина, США в 1996 г. для очистки перед попаданием в реку грунтовой воды, загрязненной шестивалентным хромом (Wilkin et al., 2005). В течение всех 8 лет наблюдений барьер работал очень эффективно, снижая концентрацию хрома в воде от ~1500 до менее 1 мг/л. На барьере образовалось множество вторичных минералов, в том числе за счет коррозии частиц Fe(0). Среди них кальцит-арагонит, карбонат железа, магнетит, лепидокрокит, макинавит (Fe,Ni)₉S₈. Эти новообразованные минералы железа обладают высокой сорбционной емкостью и очищают воду от хрома не хуже исходного металлического железа. Хром(VI) в барьере редуцировался до Cr(III) и частично ассоциировался с зернами сульфида железа. В среднем за год в барьере накапливается 4.1 кг Cr, а за 8 лет его работы закрепилось 33 кг Cr (Wilkin et al., 2005).

Во многих Fe(0)-барьерах в ходе эксплуатации образуется высокоактивный грин раст – неустойчивое Fe(II) соединение (Loyaux-Lawniczak et al., 2000; Williams, Scherer, 2001; Bond, Fendorf, 2003; Legrand et al., 2004;). Грин раст участвует в закреплении Cr. Доказано проникновение хромата вглубь межслоевого пространства сульфатного грин раста с последующей трансформацией рентгеноаморфного соединения в устойчивый окристаллизованный хромогетит Cr-αFeOOH (Skovbjerg et al., 2006). Известно, что поллютанты гораздо прочнее закрепляются в форме твердых растворов в составе слаборастворимых минералов, чем в адсорбированной форме на поверхности частиц. Гетит – слаборастворимый гидроксид, а замещение Fe³⁺ на Cr³⁺ еще сильнее снижает его растворимость. Если концентрация Cr(VI) высока и превышает стехиометрический предел, определенный долей Fe²⁺ в грин расте, то формируются слабоокристаллизованные Cr(III)-Fe(III) фазы, менее прочно закрепляющие хром (Skovbjerg et al., 2006).

В последние годы в качестве активного сорбента используют нанометровые частицы Fe(0), которые в отличие микронных, имеют более высокую эффективность. Так, наночастицы металлического железа с удельной поверхностью 24 м²/г при исходной концентрации As(V) в 1 мг/л сорбировали весь мышьяк всего за 10 мин, тогда как сорбция мышьяка микрочастицами железа с удельной поверхностью 1–2 м²/г полностью заканчивалась только через 4 сут (Kanel et al., 2006). При этом, благодаря ультравысокой дисперсности частиц, водопроницаемость барьера снижается, и он представляет собой уже не проницаемый, а коллоидный реакционный барьер (Elliot, Zhang, 2001). Хотя в ходе его эксплуатации частицы Fe(0) корродируют, но это не сказывается на его долговечности, так как новообразованные минералы железа обладают высокой реакционной способностью (Gu et al., 1999; Su, Puls, 2001; Furukawa et al., 2002; Kohn et al., 2005;).

Барьеры на основе сульфидов железа. В этом случае восстановителем служит Fe(II), что используется для редукции хрома (VI). Сульфиды железа стоят дешево; это определяет экономичность геохимического барьера. Один из изученных сульфидов – пирротин FeS (Lu et al., 2006).

Удаление токсичного Cr(VI) включает ряд последовательно идущих процессов: адсорбцию Cr(VI) в форме Cr₂O₇²⁻ или CrO₄²⁻ на поверхности пирротина, редукцию адсорбированного Cr(VI) до Cr(III), катализируемую сульфидом, и, наконец, осаждение Cr(III) в виде осадков Cr₂S₃, Cr₂O₃ и Cr(OH)₃. Для этих реакций благоприятны следующие условия. Пирротин должен быть тонко помолот (до частиц размером ~150 мкм), а среда должна быть слабокислой. Эффективность пирротина связана с тем, что одна его молекула обеспечивает 8 электронов для редукции Cr(VI) до Cr(III) (Kim et al., 2002; Lu et al., 2006).

Кроме пирротина редуцирующее действие оказывает на хром (VI) пирит FeS_2 (Zouboulis et al., 1995; Patterson et al., 1997; Kim et al., 2002; Mullet et al., 2007). Пирит – наиболее распространенная форма сульфидов в земной коре (Vaughan, Lennie, 1991). В окислительной среде геохимического барьера пирит растворяется. Выветривание пирита – это сложная комбинация процессов окисления и растворения (Lowson, 1982; McKibben, Barnes, 1986). Кроме того, пирит очень чувствителен к микробной редукции, которая значительно ускоряет его растворение (Brett, Banfield, 2003). Пирит и другие сульфиды действуют как редуценты на анионы тяжелых металлов (Francis et al., 1989; Zouboulis et al., 1993), включая Cr(VI) (Zouboulis et al., 1995; Patterson et al., 1997; Kim et al., 2002; Doyle et al., 2004; Mullet et al., 2004).

Показана высокая степень очистки воды от хрома, изучен состав продуктов реакции в разных условиях среды. При редукции Cr(VI) с участием железосодержащих частиц установлено образование твердых растворов «хром- Fe^{3+} » (Eary, Rai, 1991; Patterson et al., 1997). В зависимости от условий развития процесса возможно образование либо Cr(III)-гидроксидов, содержащих железо (Doyle et al., 2004), либо хромогетита $\text{Cr-}\alpha\text{FeOOH}$ (Skovbjerg et al., 2006), либо хромзамещенного гематита $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, где x варьирует от 0.2 до 1.5 (Mullet et al., 2007). Учитывая высокую окристаллизованность гематита и гетита, можно считать, что хром депонирован в них очень прочно.

Барьеры на основе Fe(II)-силикатов. Появился интерес к обогащенным Fe(II) слоистым силикатам как активным редуцентам хромата. В присутствии Fe(II)-слоистых силикатов эффективность удаления из раствора хрома увеличивается (Gan et al., 1996). Редукция хромата с помощью Fe(II)-слоистых силикатов наиболее быстро развивается в кислой среде, где слоистые силикаты растворяются, при этом структурное Fe(II) переходит в раствор, редуцируя Cr(VI) до Cr(III) (Bartlett et al., 1976; Eary, Rai, 1991). В нейтральной и щелочной средах Cr(VI) прямо реагирует с Fe(II)-сметитом, образуя осадок на его поверхности в виде оксида хрома (Gan et al., 1996; Taylor et al., 2000). Способность глин редуцировать Cr(VI) коррелировала с содержанием в них Fe(II) (Taylor et al., 2000). Таким образом, грунты, содержащие железистые хлориты с преобладанием Fe(II), можно использовать в качестве активного компонента геохимических барьеров на пути движения загрязненных хромом вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы видим, что изучение железа приобретает явный почвоохранный уклон. Это не удивительно, учитывая всеобщее внимание к защите и восстановлению почв и первостепенной роли железа в улучшении почв. При этом химия и минералогия железа (как в целом химия почв) развиваются на новой технической основе. Как видно из этой книги сейчас важнейшая информация поступает из-за рубежа. Это понятно, так как в промышленно и информационно развитых странах произошло обновление лабораторного оборудования; во многом это обновление связано с компьютеризацией анализа и обработки полученных данных. Революционное влияние на развитие химии почв оказал пуск синхротронов третьего поколения.

Ситуация в России хуже. Сейчас стоит вопрос, как вернуться на уровень исследований 80–90 годов прошлого века, когда мессбауэровская спектроскопия выполнялась не только при комнатной температуре, но и при температуре жидкого азота, и работали электронные просвечивающие микроскопы. Говорить о синхротронах третьего поколения не приходится.

Лучше ситуация с химическим анализом соединений железа. Но надо иметь в виду, что низкая селективность органично присуща методам химической экстракции. Объективные данные о минералах железа, полученные на современных физических приборах, помогут избежать грубых ошибок при химическом фракционировании.

Сейчас задача отечественных почвоведов состоит в том, чтобы в кооперации с зарубежными учеными выйти на современный уровень изучения химии почв. Большие надежды мы возлагаем на молодое поколение российских почвоведов-химиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александрова О.А., Скорнякова Е.С.* Данные по составу органического вещества железомарганцевых конкреций // *Геохимия*. 1994. № 1. С. 134–143.
- Алексеева Т.В., Алексеев А.О., Ковалевская И.С., Осина Г.М., Моргунов Е.Г.* Минералогический состав илистой фракции почв сопряженных ландшафтов центра Ставропольской возвышенности // *Почвоведение*. 1988. № 9. С. 113–124.
- Ариушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 487 с.
- Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В.* Магнетизм почв. М.–Ярославль, 1995. 222 с.
- Багин В.И., Гендлер Т.С., Авилова Т.Е.* Магнетизм α -окислов и гидроокислов железа. М.: Наука, 1988. 180 с.
- Балабко П.Н.* Микроморфология, диагностика и рациональное использование пойменных почв Восточно-Европейской и Западно-Сибирской равнин: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 1991. 47 с.
- Бальеста Р.Х., Невская Д.М., Ибаньес Х.Х.* Содержание оксидов железа, выделенных различными вытяжками, и зрс в некоторых почвах Средиземноморья // *Почвоведение*. 1987. № 1. С. 17–24.
- Белозерский Г.Н., Казаков М.И., Гагарина Э.И., Хантулев А.А.* Применение мессбауэровской спектроскопии к изучению форм железа в лесных почвах // *Почвоведение*. 1978. № 9. С. 35–45.
- Большаков В.А., Водяницкий Ю.Н., Борисочкина Т.И., Кахнович З.Н., Мясников В.В.* Методические рекомендации по оценке загрязненности городских почв и снежного покрова тяжелыми металлами. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1999. 31 с.
- Боул С., Хоул Ф., Мак-Крекен Р.* Генезис и классификация почв. М.: Прогресс, 1977. 415 с.
- Витт В.С.* К характеристике глее-подзолистых и болотно-подзолистых суглинистых почв северной тайги европейской территории Союза // *Почвоведение*. 1985. № 5. С. 20–31.
- Водяницкий Ю.Н.* Использование соединений железа для оструктурирования почв // *Почвоведение*. 1985. № 12. С. 49–54.
- Водяницкий Ю.Н.* Оксиды железа и их роль в плодородии почв. М.: Наука, 1989. 160 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Образование оксидов железа в почве. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1992. 275 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Растворимость оксидов железа почв лесной зоны в реактиве Тамма // *Почвоведение*. 1998. № 10. С. 1199–1208.
- Водяницкий Ю.Н.* О растворимости реактивом Тамма железистых минералов // *Почвоведение*. 2001. № 10. С. 1217–1229.
- Водяницкий Ю.Н.* Химия и минералогия почвенного железа. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2003. 238 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2005. 109 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Редукционное биогенное преобразование слоистых силикатов, содержащих Fe(III) (обзор литературы) // *Почвоведение*. 2007. № 12. С. 1513–1522.
- Водяницкий Ю.Н.* Диагностика переувлажненных минеральных почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008а. 143 с.
- Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008б. 164 с.
- Водяницкий Ю.Н., Большаков В.А., Сорокин, С.Е., Фатеева Н.М.* Техногеохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината // *Почвоведение*. 1995. № 4. С. 498–507.
- Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Лобанова Е.С.* Загрязненность тяжелыми металлами и металлоидами почв г. Пермь // *Агрохимия*. 2009. № 4. С. 60–68.
- Водяницкий Ю.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В.* Термодинамически нестабильные гидроксиды железа в дерново-подзолистых и бурых лесных почвах // *Почвоведение*. 1996. № 12. С. 1440–1447.
- Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В.* Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1998. 216 с.
- Водяницкий Ю.Н., Мергелов Н.С., Горячкин С.В.* Диагностика оглеения в условиях низкого содержания оксидов железа (на примере почв тундры Колымской низменности) // *Почвоведение*. 2008. № 3. С. 261–279.

- Водяницкий Ю.Н., Моргун Е.Г., Обыденнова Л.А., Румянцева К.А., Чапыгина Н.В. Геохимия магнетита и маггемита в почвах европейской части России // Геохимия. 2009. № 3. С. 314–327.
- Водяницкий Ю.Н., Роговнева Л.В. Оксиды железа в слитых солонцеватых черноземах Ставрополя // Почвоведение. 1993. № 3. С. 33–42.
- Водяницкий Ю.Н., Сивцов А.В. Образование ферригидрита, фероксигита и вернадита в почвах // Почвоведение. 2004. № 8. С. 986–999.
- Водяницкий Ю.Н., Шелоболina Е.С. Биологическая редукция (гидр)оксидов железа (III) и роль природного органического вещества в этом процессе // Агрохимия. 2007. № 8. С. 87–96.
- Водяницкий Ю.Н., Шишов Л.Л. Изучение некоторых почвенных процессов по цвету почв. М.: Почв. ин-т им. В.В.Докучаева, 2004. 88 с.
- Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем. Екатеринбург: Наука, 1994. 280 с.
- Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. 134 с.
- Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 272 с.
- Высоцкий Г.Н. Глей. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. С. 70–91.
- Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И. Карты устойчивости почв к загрязнению нефтепродуктами и полициклическими ароматическими углеводородами: метод и опыт составления // Почвоведение. 2007. № 1. С. 80–92.
- Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 206 с.
- Глаголев М.В., Чистотин М.В., Шнырев Р.А., Сирин А.А. Летне-осенняя эмиссия диоксида углерода и метана осушенными торфяниками, измененными при хозяйственном использовании, и естественными болотами // Агрохимия. 2008. № 5. С. 46–58.
- Гладышева М.А. Магнитная восприимчивость урбанизированных почв (на примере г. Москвы). М., 2007. 27 с.
- Гончаров Г.Н., Зорина М.Л., Сухаржевский С.М. Спектроскопические методы в геохимии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 290 с.
- Горбатов В.С., Зырин Н.Г. Адсорбция Zn, Pb, Cd почвой и кислотно-основное равновесие // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 1988. № 3.
- Горбунов Н.И. Минералогия и коллидная химия почв. М.: Наука, 1974. 313 с.
- Государственный (национальный) доклад о состоянии и использовании земель РФ в 1999 г. М.: Открытые системы, 2000. 116 с.
- Губин С.В. Палеогеографические аспекты почвообразования на приморской низменности севера Якутии. Пушино, 1987. 27 с.
- Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 299 с.
- Дегтярева А.К. Железо в почвах, новообразованиях, почвенных растворах и дренажных водах Яхромской поймы: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1990. 20 с.
- Добровольский В.В. Гипергенез четвертичного периода и его географические аспекты: Автореф. дис. ... докт. геогр. наук. М.: 1964. 24 с.
- Добровольский В.В. Геохимия и минералогия покровных красноцветных отложений Кубы // Почвоведение. 1980. № 7.
- Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: ACADEMIA, 2003. 397 с.
- Дриц В.А., Горшков А.И., Сахаров Б.А., Салынь А.Л., Мансо А., Сивцов А.В. Ферригидрит и его фазовые превращения при нагревании в окислительной и восстановительной обстановках // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 1. С. 76–84.
- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
- Елсаков В.В., Денева С.В. Особенности пространственного распределения загрязняющих веществ в техногенных ландшафтах Среднехарьгинского нефтяного месторождения // Современные проблемы загрязнения почв. Сб. материалов II Международной научной конференции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. Т. 2. С. 52–55.
- Еремченко О.З., Москвина Н.В. Свойства почв и техногенных поверхностных образований в районах многоэтажной застройки г. Пермь // Почвоведение. 2005. № 7. С. 782–789.

- Жевелева Е.М.* Особенности пространственного варьирования содержания состава и свойств ортштейнов в дерново-подзолистых почвах: Автореф. дис... канд. биол. наук. М., 1987. 25 с.
- Заварзин Г.А., Колотилина Н.Н.* Введение в природоведческую микробиологию. М.: Книжный дом «Университет», 2001. 256 с.
- Заварзина Д.Г.* Биогеохимические факторы преобразования соединений железа в восстановительной обстановке. Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. М., 2001. 25 с.
- Заварзина Д.Г., Алексеев А.О., Алексеева Т.В.* Роль железоредуцирующих бактерий в формировании магнитных свойств степных почв // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1218–1227.
- Загурский А.М.* Специфика микростроения и генезиса магнитных соединений железа в почвах: Автореф. дис... канд. биол. наук. М., 2008. 25 с.
- Зайдельман Ф.Р.* Эколого-мелиоративное почвоведение гумидных ландшафтов. М.: Агропромиздат, 1991. 319 с.
- Зайдельман Ф.Р.* Естественное и антропогенное переувлажнение почв. С-Пб: Гидрометеиздат, 1992. 288 с.
- Зайдельман Ф.Р.* Процесс глееобразования и его роль в формировании почвов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 300 с.
- Зайдельман Ф.Р.* Морфоглеегенез, его визуальная и аналитическая диагностика // Почвоведение. 2004. № 4. С. 389–398.
- Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С.* Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 216 с.
- Зверева Т.С.* О поведении железа в почвах тундры // Биол. науки. 1983. № 6. С. 97–101.
- Зонн С.В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 206 с.
- Зыонг Хоанг Бик.* Почвы центральной части Южного Вьетнама (минерало-образование, эволюция): Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. М., 1999. 25 с.
- Зырин Н.Г., Обухов А.И., Мотузова Г.В.* Формы соединений микроэлементов (Mn, Cu, Co, Zn) в почвах и методы их изучения // Тр. X Межд. конгр. почвоведов. М.: Наука, 1974. Т. II. С. 350–357.
- Иванов А.В.* Магнитное и валентное состояние железа в твердой фазе почв. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2003. 41 с.
- Ильина Л.С., Гендлер Т.С., Лежава В.В.* Фазовый состав соединений железа в почвах и гидротермальных отложениях Абхазии в связи с проблемами латеритообразования // Почвоведение. 1996. № 6. С. 763–774.
- Кауричев И.С., Орлов Д.С.* Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 246 с.
- Келлерман В.В., Цюрупа И.Г.* Источники подвижного железа в почве // Почвоведение. 1965. № 10. С. 53–61.
- Классификация и диагностика почв России* / Под ред. Л.Л. Шишова, В.Д. Тонконогова, И.И. Лебедевой, М.И. Герасимовой. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.
- Ковалев В.А.* Болотные минерально-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 1985. 327 с.
- Козловский Ф.И.* Теория и методы изучения почвенного покрова. М.: Геос, 2003. 535 с.
- Козловский Ф.И., Корнблум Э.А.* Мелиоративные проблемы освоения пойм степной зоны. М.: Наука, 1972. 220 с.
- Кондрашкин Е.А.* Содержание железа и марганца разной подвижности в ортштейнах подзолистых почв // Fe-конкреции в почвах. Состав, генезис, строение. Тбилиси, 1990. С. 35.
- Корнблум Э.А.* Прогноз изменения глинистых минералов почв сухих и пустынных степей СССР при длительной культуре риса // Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978. С. 279–284 с.
- Костенков Н.М.* Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического переувлажнения. М.: Наука, 1987. 192 с.
- Красильников П.В., Шоба С.А.* Сульфатнокислые почвы Восточной Финноскандии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1997. 160 с.
- Ладонин Д.В.* Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.
- Лесовая С.Н.* Генезис и география почв на красноцветных породах европейской территории России: Автореф. дис... докт. геогр. наук. С-Пб, 2006. 34 с.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 480 с.

- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распространения. М.: Наука, 1966. 284 с.
- Мировая коррелятивная база почвенных ресурсов: основа для международной классификации и корреляции почв / Под ред. В.О. Таргульяна и М.И. Герасимовой. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2007. 278 с.
- Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 166 с.
- Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Гаудеамус, 2007. 237 с.
- Нечаева Е.Г. Воздействие нефтедобывающей отрасли на почвенный покров Среднего Приобья // Современные проблемы загрязнения почв. Сб. мат-лов II Международ. научн. конф. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. Т. 1. С. 171–174.
- Ногина Н.А., Лебедева, И.И., Шурыгина Е.А. К вопросу о влиянии низких температур на растворимость и подвижность несиликатных форм железа // Почвоведение. 1968. № 12. С. 66–75.
- Оглезнев А.К. Новообразования тяжелых гидроморфных дерново-подзолистых почв и их значение для диагностики // Почвоведение. 1968. № 3. С. 27–39.
- Опекунова М.Г., Кукушкин С.Ю. Содержание тяжелых металлов в почвах как индикатор антропогенной нагрузки на природно-территориальные комплексы нефтегазоконденсатных месторождений Западной Сибири // Современные проблемы загрязнения почв. Сб. мат-лов II Международ. научн. конф. М.: Изд-во Моск. ун-та, Т. 2. С. 141–143.
- Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 375 с.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334с.
- Орлов Д.С. Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 558 с.
- Осипов Ю.Б. Магнетизм глинистых грунтов. М.: Наука, 1978. 200 с.
- Осовецкий Б.М., Меньшикова Е.А. Природно-техногенные осадки. Пермь: ГОУВПО «Пермский гос. ун-т», 2006. 208 с.
- Пастухова М.В. Особенности минералов окиси и гидроокиси железа в бокситах. М.: Недра, 1981. 88 с.
- Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 340 с.
- Пермская область: отрасли, регионы, города. Пермь: 1997. 93 с.
- Пермяков Е. Н. Влияние структурных и кристаллохимических особенностей монтмориллонита на технологические свойства бентонитовых и полиминеральных глин: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Казань, 2005. 19 с.
- Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1132–1140.
- Полтева Р.Н., Соколова Т.А. Исследование конкреций из сильноподзолистой почвы // Почвоведение. 1967. № 7. С. 37–48.
- Пухов Д.Э. Роль микроорганизмов в формировании сильномагнитных почвенных новообразований: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2002. 24 с.
- Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем / Под ред. Г.В. Добровольского. М.: Наука, 2002. 364 с.
- Росликова В.И. Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996, 291 с.
- Русанова Г.В. Микроморфологическая диагностика загрязнения криогенных почв нефтяными углеводородами // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути к инновациям. 1 Вс. научно-практ. конф. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. С. 258–259.
- Русанова Г.В., Денева С.В. Загрязнение криогенных почв в районах нефтегазоразведки // Современные проблемы загрязнения почв. Межд. научн. конф. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. С. 270–271.
- Савенко В.С. О процессах формирования железомарганцевых конкреций (физико-химический анализ) // Геохимия. 1990. № 8. С. 1151–1160.
- Савич В.И., Кауричев, И.С., Шишов Л.Л., Амергужин Х.А., Сидоренко О.Д. Окислительно-восстановительные процессы в почвах, агрономическая оценка и регулирование. Костонай, 1999. 404 с.

- Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Слобода А.В. Профильная и внутригоризонтная дифференциация веществ в поверхностно-глеевой суглинистой почве кустарниковой тундры // Почвоведение. 1980. № 1. С. 33–43.
- Смирнов Ю.А. Магнитные свойства почв и их связь с формами соединений железа в почвах: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1978. 22 с.
- Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Кирюшин. А.В., Борзенко С.Г., Колесников А.В. Возможные механизмы взаимодействия и взаимного влияния биоты и глинистого материала в почвах таежной и полупустынной зон России // Роль почв в биосфере. Вып. 4. Почвы и биоразнообразие. М.– Тула, 2004. С. 84–129 с.
- Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 336 с.
- Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд. Изд-во Моск. ун-та, 1998. 170 с.
- Состояние и охрана окружающей среды Пермской области в 2004 г. Пермь, 2005. 65 с.
- Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 240 с.
- Страдина О.А. Магнитная восприимчивость почв Среднего Предуралья как показатель их загрязнения тяжелыми металлами: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Уфа, 2008. 20 с.
- Толчельников Ю.С., Гуров А.Ф. Сезонная динамика соединений Fe, Al и Si в песчаных почвах южной тайги европейской части СССР // Почвоведение. 1985. № 8. С. 10-25.
- Трофимов С.Я. Актуальные проблемы рекультивации нефтезагрязненных почв таежной зоны Западной Сибири // Современные проблемы загрязнения почв. Сб. мат-лов II Международ. научн. конф. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007. Т. 1. С. 36–37.
- Трухин В.И. Введение в магнетизм горных пород. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. 275 с.
- Трухина Л.Ф. Почвы пойм малых рек и пути повышения их плодородия и производительности (на примере Ивановской области): Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. М., 1988. 23 с.
- Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика) / Под ред. Н.Б. Дортмана. М.: Недра, 1976. 527 с.
- Ципанова А.Н. Характеристика оргштейнов в тундровых поверхностно-глеевых почвах // Почвоведение. 1984. № 1. С. 107–113.
- Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Чухров Ф.В., Горшков А.И., Тюрюканов А.Н., Березовская В.В., Сивцов А.В. К геохимии и минералогии марганца и железа в молодых продуктах гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1980. № 7. С. 5-24.
- Щукова И.В. Формирование химического состава подземных вод зоны активного водообмена на территории г. Пермь. Автореф. дис. ... канд. г.-м. наук. Пермь, 2005. 23 с.
- Экология Ханты-Мансийского автономного округа / Под ред. В.В. Плотникова. Тюмень: СофтДизайн, 1997. 288 с.
- Элементарные почвообразовательные процессы. Опыт концептуального анализа, характеристика, систематика. М.: Наука, 1992. 183 с.
- Acton D.W., Barker J.F. In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwater // J. Contam. Hydrol. 1992. V. 9. P. 325-352.
- Adams W.A., Kassim J.K. Iron oxyhydroxides in soils developed from Lower Paleozoic sedimentary rocks in mid-Wales and implications for some pedogenetic processes // J. Soil Sci. 1984. V.35. N 1. P. 117-126.
- Ahrland S., Dahlgren A., Persson I. Stabilities and hydrolysis of some iron(III) and manganese(III) complexes with chelating ligands // Acta Agric. Scand. 1990. V. 40. P. 101-111.
- Ambe S. Adsorption-kinetics of antimony(V) ions onto α -Fe₂O₃ surfaces from an aqueous-solution // Langmuir. 1987. V. 3. P. 489–493.
- Anderson R.T., Lovley D.R. Ecology and biogeochemistry of in situ groundwater bioremediation // Adv. Microbial Ecol. 1997. V. 15. P. 289-350.
- Anderson R.T., Lovley D.R. Naphthalene and benzene degradation under Fe(III)-reducing conditions in petroleum-contaminated aquifer // Bioremediation J. 1999. V. 3. P. 121-135.

- Anderson R.T., Rooney-Varga J.N., Lovley D.R. Anaerobic benzene oxidation in the Fe(III) reduction zone of petroleum-contaminated aquifer // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 1222-1229.
- Armienta M.A., Villasenor G., Rodrigues R., Ongley L.K., Mango H. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan Valley, Mexico // Environ. Geol. 2001. V. 40. P. 571-581.
- Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Siegel D.I., Bennet P.C., Eganhouse R.P. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer. 3. Biochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater // Appl. Geochem. 1993. V. 8. P. 569-586.
- Balashova V.V., Zavarzin G.A. Anaerobic reduction of ferric iron by hydrogen bacteria // Microbiology 1980. V. 48. P. 635-639.
- Barker J.F., Patrick G.C., Major D. Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer // Ground Water Monit. Rev. 1987. V. 7. P. 64-71.
- Bartlett R.J., Kimble L.M. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms // J. Environ. Quality. 1976. V. 5. P. 383-386.
- Bekins B.A., Godsy E.M., Warren E. Distribution of microbial natural physiological types in an aquifer by crude oil // Microbial Ecology. 1999. V. 37. P. 263-275.
- Belzile N., Chen Y.W., Wang Z.J. Oxidation of antimony(III) by amorphous and manganese oxyhydroxides // Chem. Geol. 2001. V. 174. P. 379-387.
- Benner S.G., Hansel C.M., Wielinga R.W., Barber T.M., Fendorf S. Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 1705-1711.
- Bigham J.M., Golden D.C., Bowen L.H., Buol S.W., Weed S.B. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mossbauer spectroscopy, x-ray diffractometry, and selected chemical techniques // Soil Sci. Soc. Am. J. 1978. V. 42. P. 816-825.
- Blesa M.A., Marinovich H.A., Baumgrater E.C., Maroto A.J.G. Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions // Inorganic Chemistry. 1987. V. 26. № 22. P. 3713-3717.
- Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G., McRae C.W.T., Bennet T.A., Puls R.W. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers // J. Contam. Hydrol. 2000. V. 45. P. 123-137.
- Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L. In situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2248-3357.
- Bond D.L., Fendorf S. Kinetics and structural constraints of chromate reduction by green rust // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2750-2757.
- Bond D.R., Lovley D.R. Reduction of Fe(III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones // Environ. Microb. 2002. V. 4. P. 115-124.
- Borregaard O.K. Phase identification by selective dissolution techniques // Iron in soils and clay minerals. Dordrecht: Reidel, 1988. P. 83-98.
- Bousserhine N., Jeanroy E., Garcera C., Gasser U., Berthelin J. Involvement of bacterial and chemical reduction processes in the mobilization of noniron metals from substituted goethites (ferric oxides) // Sec. Int. Symp. ISMOM 96. Effect of Miner. Organic Microorg. Interactions on Soil. Nance, France, 1996. Abstr. P. 4.
- Bowen H.J.M. Environmental chemistry of elements. N.Y.: Acad. Press., 1979. 333 p.
- Brannon J.M., Patrick W.H., Jr. Fixation and mobilization of antimony in sediments // Environ. Pollut. 1985. V. 9B. P. 107-126.
- Brennan E. W., Lindsay W.L. Reduction and oxidation effect on the solubility and transformation of iron oxides // Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. V. 62. P. 930-937.
- Brett I.J., Banfield J.F. Microbial communities in acid mine drainage // FEMS Microbiol. Ecol. 2003. V. 44. P. 139-152.
- Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 3388-3395.
- Brunori C., Cremisini C., Massanisso P., Pinto V., Torricelli L. Reuse of treated red mud bauxite waste: Studies on environmental compatibility // J. Hazard. Mater. 2005. V. 1. P. 55-63.
- Cantrell K.J., Kaplan D.I., Wietsma T.W. Zero-valent iron for the in-situ remediation of selected metals in groundwater // Hazard. Mater. 1995. V. 42. P. 201-212.
- Cardile C.M., Childs C.M., Whitton J.S. The effect of citrate / bicarbonate / ditionite treatment on standard and soil smectites by ⁵⁷Mossbauer spectroscopy // Austral. J. Soil Res. 1987. V. 25. № 2. P. 145-154.

- Carlson L., Schwertmann U. Natural occurrence of feroxyhite (δ^+ -FeOOH) // *Clays Clay Minerals*. 1980. V. 28. N 4. 272–280.
- Chapelle F.H., Lovley D.R. Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)-reducing bacteria: A mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water // *Ground Water*. 1992. V. 30. P. 29–36.
- Chen Y.-W., Deng T.-L., Filella M., Belzile N. Distribution and early diagenesis of antimony species in sediments and pore water of freshwater lakes // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 1163–1168.
- Cooper D.C., Neal A., Kukkadapu R.K., Brewe D., Goby A.J., Picardal F. Effects of sediment iron mineral composition on microbially mediated changes in divalent metal speciation: importance of ferrihydrite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 1739–1754.
- Cooper D.C., Picardal F., Rivera J., Talbot C. Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens* // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 100–106.
- Cornell R. M. The influence of some cations on the transformation of ferrihydrite into crystalline products // *Clay Mineral*. 1988. V. 23. P. 329–332.
- Cornell R.M., Schindler P.W. Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution // *Clays Clay Mineral*. 1987. V. 35. P. 347–352.
- Couling S.B., Mann S. The influence of inorganic phosphate on the crystallization of magnetite (Fe_3O_4) from aqueous solution // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1985. P. 1713–1715.
- Cozzarelli I.M., Baedecker M.J., Eganhouse R.P., Goerlitz D.F. Geochemical evolution of low-molecular-weight organic acids derived from degradation of petroleum contaminants in groundwater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 863–877.
- Crbic-Galic D. Anaerobic microbial degradation of aromatic hydrocarbons // *Microbial Enhancement of Oil Recovery – Recent Advances*. Ed. E.C. Donaldson. New York: Elsevier Science, 1991. P. 145–161.
- Crecelius E.A., Bothner M.N., Carpenter R. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound // *Environ. Sci. Technol.* 1975. V. 9. P. 325–333.
- Cummings D.E., Caccavo F., Fendorf S., Rosenzweig R.F. Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella alga BrY* // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 723–729.
- Cumplido J., Barron V., Torrent J. Effects of phosphate on the formation of nanophase lepidocrocite from Fe(II) sulfate // *Clays Clay Mineral*. 2000. V. 48. N 5. P. 503–510.
- D'Angelo P., Benfatto M. Effect of multielectronic configurations on the XAFS analysis at the Fe K edge // *J. Phys. Chem.* 2004. V. 108. P. 4505–4514.
- De Jong E. Magnetic susceptibility of Gleysolic and Chernozemic soils in Saskatchewan // *Can. J. Soil Sci.* 2002. V. 82. P. 191–199.
- De Jong E., Hestor P.A., Pennock d.J. The use of magnetic susceptibility to measure long-term soil redistribution // *Catena*. 1998. V. 32. P. 23–35.
- Delemos J.L., Bostick B.C., Renzhaw C.E., Sturup S., Feng X. Landfill-stimulated iron reduction and arsenic release at the Coakley superfund site (NH) // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 67–73.
- Diakonov I., Khodakovskiy I., Schott J., Sergeeva E. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α -FeOOH) up to 500 K // *Eur. J. Mineral.* 1994. V. 6. P. 967–983.
- Dong H., Kostka J.E., Kim J. Microscopic evidence for microbial dissolution of smectite // *Clays Clay Mineral*. 2003. V. 51. P. 502–512.
- Dong H., Kukkadapu R.K., Fredrikson J.K., Zachara J.M., Kennedy D. W., Kostandarites H. M. Microbial reduction of structural Fe(III) in illite and goethite // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 1268–1276
- Doyle C.S., Kendelewicz T., Bostick B.C., Brown G.E. Soft X-ray spectroscopic studies of the reaction of fractured pyrite surface with Cr(VI)-containing aqueous solution // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 4287–4299.
- Duchaufour Ph., Souchier B. Note sur une methode d'extraction combinee de l'aluminium et du fer libre dans les sols // *Science du sol*. 1966. N 1. P. 17–29.
- Dyar M.D., Delaney J.S., Sutton S.R. Fe XANES spectra of iron-rich micas // *European Journal Mineral.* 2001. V. 13. P. 1079–1098.

- Dyar M.D., Gunter M., Delaney J.S., Lanza S.R., Sutton S.R. Systematics in the structure and XANES spectra of pyroxenes, amphiboles, and micas as derived from oriented single crystals // *Can. Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 1375–1393.
- Eary L.E., Rai D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991. V. 55. P. 676–683.
- Ebinger M.H., Schulze D.G. The influence of pH on the synthesis of mixed Fe Mn oxide minerals // *Clay Mineral.* 1990. V. 25. P. 507–518.
- Eganhouse R.P., Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Aiken G.R., Thorn K.A., Dorsey T.F. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer. 3. Organic geochemistry // *Appl. Geochem.* 1993. V. 8. P. 551–567.
- Eggleton R.A., Fitzpatrick R.W. New data and a revised structural model for ferrihydrite // *Clays Clay Mineral.* 1988. V. 36. P. 111–124.
- El Bilali L., Rasmussen P.E., Hall G.E.M., Fortin D. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments // *Appl. Geochem.* 2002. V. 17. P. 1171–1181.
- Elliot D.W., Zhang W.X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4922–4926.
- Ericsson T., Linares J., Lotse E. A Mossbauer study of the effect of ditionite/citrate/bicarbonate treatment on a vermiculite, a smectite and a soil // *Clay Mineral.* 1984. V. 19. P. 85–91.
- Essaid H.I., Bekins B.A., Godsy E.M., Warren E., Baedecker M.J., Cozzarelli I. Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site // *Water Resources Research*. 1995. V. 31. P. 3309–3327.
- Farrell J., Wang J., O'Day P., Conklin M. Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zerovalent iron media // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 2026–2032.
- Favre F., Tessier D., Abdelmaula M., Genin J.M., Gates W.P., Boivin P. Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil // *Eur. J. Soil Sci.* 2002. V. 53. P. 175–183.
- Fendorf S., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 315–320.
- Fendorf S., Wielinga B.W., Hansel C.M. Chromium transformation in natural environments: The role biological and abiological processes in chromium(VI) reduction // *Int. Geol. Rev.* 2000. V. 42. P. 691–701.
- Fialips C-I., Huo D., Yan L., Wu J., Stucki J.W. Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite // *Clays Clay Mineral.* 2002. V. 50. P. 455–469.
- Filliela M., Belzile N., Chen Y.W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence // *Earth Sci. Rev.* 2002a. V. 57. P. 125–176.
- Filliela M., Belzile N., Chen Y.W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry // *Earth Sci. Rev.* 2002b. V. 59. P. 265–285.
- Fine P., Singer M.J., La Ven R., Verosub K., Southard R.J. Role of pedogenesis in distribution of magnetic susceptibility in two California chronosequences // *Geoderma*. 1989. V. 44. P. 267–306.
- Fitzpatrick R.W., Schwertmann U. Al-substituted goethite, an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa // *Geoderma*. 1982. V. 27. P. 335–347.
- Fitzpatrick R.W., Taylor R.M., Schwertmann U., Childs C.W. Occurrence and properties of lepidocrocite in some soils of New Zealand, South Africa and Australia // *Aust. J. Soil. Res.* 1985. V. 23. P. 543–567.
- Foscolos A.E., Kodama H. Mineralogy and chemistry of arctic desert soils of Ellef Kingnes Island, Arctic Canada // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981. V. 45. N 5. P. 987–993.
- Francis A.J., Dodge C.J., Rose A.W., Ramirez A.J. Aerobic and anaerobic dissolution of toxic metals from coal wastes: mechanism of action // *Environ. Sci. Technol.* 1989. V. 23. P. 435–441.
- Fredrickson G.K., Gorby Y.A. Environmental processes mediated by iron reducing bacteria // *Curr. Opin. Biotechnol.* 1996. V. 7. P. 287–294.

- Fredrickson J. K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Dong H., Onsolte T.C., Hinmann N.W., Li S.* Biogenic Fe mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. P. 3239–3257.
- Fredrickson G.K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Duff M.C., Gorby Y.A., Li S.-M., Krupka K.N.* Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspensions by dissimilatory metal-reducing bacterium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 3085–3098.
- Fredrickson G.K., Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Gorby Y.A., Smith S.C., Brown C.F.* Biotransformation of Ni-substituted hydrous ferric oxide and Fe(III)-reducing bacterium // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 703–712.
- Friesl W., Lombi E., Horak O., Wenzel W.W.* Immobilization of heavy metals in soil using inorganic amendments in a greenhouse study // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2003. V. 166. P. 191–196.
- Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A.* Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 2271–2282.
- Furukawa Y., Kim J.-W., Watkins J., Wilkin R.T.* Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zerovalent iron // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5469–5475.
- Fyfe S.A., Cashman J.D., Clark P.E.* Mossbauer effect studies of iron in kaolin. II. Surface iron // *Clays Clay Mineral.* 1983. V. 31. N 4. P. 293–298.
- Gadepalle V.P., Ouki S.K., Van Herwijnen R., Hutchings T.* Immobilization of heavy metals in soil using natural and waste materials for vegetation establishment on contaminated sites // *Soil Sediment Contam.* 2007. V. 16. P. 233–251.
- Gan H.G., Baily W., Yu Y.S.* Morphology of lead(II) and chromium(III) reaction products of phyllosilicate surface as determined by atomic force microscopy // *Clays Clay Mineral.* 1996. V. 44. P. 734–743.
- Galvez N., Barron V., Torrent J.* Effect of phosphate on crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite // *Clays Clay Mineral.* 1999. V. 47. P. 304–311.
- Gamble E.E., Daniels R.B.* Iron and silica in water, acid ammonium oxalate, and dithionite extracts of some North Carolina Coastal Plain soils // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1972. V. 36. P. 939–943.
- Garrido F., Illera V., Garcia-Gonzalez M.T.* Effect of addition of gypsum- and lime rich industrial by-products on Cd, Cu, and Pb availability and leachability in metal spiked acid soil // *Appl. Geochem.* 2005. V. 20. P. 397–408.
- Gates W.P., Jaunet A.-M., Tessier D., Cole M. A., Wilkinson H.T., Stucki J.W.* Swelling and texture of iron-bearing smectites reduced by bacteria // *Clays Clay Mineral.* 1998. V. 46. P. 487–497.
- Gates W.P., Komadel P., Madejova J., Bujdak J., Stucki J.W., Kirkpatrick R.J.* Electronic and structural properties of reduced-charge montmorillonites // *Applied Clay Science.* 2000. V. 16. P. 257–271.
- Gates W.P., Slade P.G., Manceau A., Lanson B.* Site occupancies by iron in nontronites // *Clays Clay Mineral.* 2002. V. 50. P. 223–239.
- Grafe M., Eick M.J., Grossel P.R.* Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001. V. 65. P. 1680–1687.
- Griffin T.M., Rabenhorst M.C., Fanning D.S.* Iron and trace metals in some tidal marsh soils of the Chesapeake Bay // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. P. 1010–1019.
- Grimley D.A., Vepraskas M.J.* Magnetic susceptibility for use in delineating hydric soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 2174–2180.
- Gu B., Phelps T.J., Liang L., Dickey M.J., Roh Y., Kinsall B.L., Palumbo A.V., Jacobs G.K.* Biogeochemical dynamics in zerovalent iron columns: Implications for permeable reactive barriers // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 2170–2177.
- Gustafsson J.P., Persson I., Kleja D.B., Van Schaik J.W.J.* Binding of iron(III) to organic soils: EXAFS spectroscopy and chemical equilibrium modeling // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 1232–1237.

- Hansel C.M., Benner S.G., Neiss J., Dohnalkova A., Kukkadapu R.K., Fendorf S.* Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. P. 2977–2992.
- Hansen H.C.B., Borggaard O.K., Sorensen J.* Evaluation of the free energy of formation of iron(II)iron(III)-hydroxide-sulphate (Green Rust) and its reduction of nitrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. P. 2599–2608.
- Hartley W., Edwards R., Lepp N.W.* Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide amended contaminated soils as evaluated by short and long term leaching tests // *Environ. Pollut.* 2004. V. 131. P. 495–504.
- Heinrichs H., Mayer R.* Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems // *J. Env. Qual.* 1977. V. 6. P. 402–407.
- Herbert R.B.* Zinc immobilization by zerovalent Fe: surface chemistry and mineralogy of reaction products // *Mineral. Mag.* 2003. V. 67. P. 1285–1298.
- Hughes J.C.* High gradient magnetic separation of some soil clays from Nigeria, Brazil and Colombia. I. The interrelationships of iron and aluminum extracted by acid ammonium oxalate and carbon // *J. Soil Sci.* 1982. V. 33. N 3. P. 509–519.
- Illera V., Garrido F., Serrano S., Garcia-Gonzalez M.T.* Immobilization of the heavy metals Cd, Cu, and Pb in an acid amended with gypsum- and lime rich industrial by-products // *Eur. J. Soil Sci.* 2004. V. 55. P. 135–145.
- Islam F.S., Gault A.G., Boothman C., Polya D.A., Charnock J.M., Chatterjee D., Lloyd J.R.* Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments // *Nature.* 2004. V. 430. P. 68–71.
- Jackson B.P., Miller W.P.* Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 1616–1622.
- Jain A., Loeppert R.H.* Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite // *J. Environ. Qual.* 2004. V. 29. P. 1422–1430.
- Jaisi D. P., Kukkadapu R.K., Eberl D.D., Dong H.* Control of Fe(III) site occupancy on the rate and extent of microbial reduction of Fe(III) in nontronite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. № 23. P. 5429–5440.
- James B.R., Bartlett R.J.* Behavior of chromium in soils. 5. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil // *Environ. Sci. Technol.* 1983. V. 12. P. 169–172.
- Jeanroy E., Guillet B., Ortiz R.* Evaluation of iron forms by chemical extractants // *Sci. Sol.* 1986. N 1. P. 137–138.
- Jepson W.B.* Structural iron in kaolinites and in associated ancillary minerals // *Iron in soils and clay minerals.* Dordrecht: Reidel, 1988. P. 467–536.
- Johnson M.G., McBride M.B.* Mineralogical and chemical characteristics of Adirondac Spodosols: Evidence for para- and noncrystalline minerals // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. N 2. P. 482–490.
- Kamon M., Zhang H.Y., Katsumi T.* Redox effects on heavy metal attenuation in landfill clay liner // *Soils Found.* 2002. V. 42. P. 115–126.
- Kanel S.R., Greneche J.-M., Choi H.* Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 2045–2050.
- Karim Z., Hewman A.C.D.* The possible effect of soluble silicon on the lepidocrocite content of gley soils from England and Bangladesh // *J. Soil Sci.* 1986. V. 37. P. 259–266.
- Khaled E.M., Stucki J.W.* Fe oxidation state effects on cation fixation in smectites // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991. V. 55. P. 550–554.
- Kim J., Jung P.K., Moon H.S., Chon C.M.* Reduction of hexavalent chromium by pyrite-rich andesite in different anionic solutions // *Environ. Geol.* 2002. V. 42. P. 642–648.
- Kodama H., Wang C.* Distribution and characterization of noncrystalline inorganic components in spodosols and spodosol-like soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1989. V. 53. N 2. P. 526–533.
- Kohn T., Kenneth J.T., Livi A., Roberts L., Vikesland P.J.* Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Corrosion product development // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 2867–2879.
- Komadel P., Lear P.R., Stucki J.W.* Reduction and reoxidation of nontronite: Extent of reduction and reaction rates // *Clays Clay Mineral.* 1990. V. 38. P. 203–208.

- Kondo H., Ishiguro Y., Ohno K., Navase M., Toba M., Takagi M. Naturally occurring arsenic in the groundwater in the southern region of Fukuoka prefecture, Japan // *Water Res.* 1999. V. 33. P. 1967–1972.
- Konhauser K.O. Diversity of bacterial iron mineralization // *Earth Sci. Rev.* 1998. V. 43. P. 91–121.
- Kostka J.E., Stucki J.W., Nealson K.H., Wu J. Reduction of structural Fe(III) in smectite by a pure culture of the Fe-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* strain MR-1 // *Clays Clay Mineral.* 1996. V. 44. P. 522–529.
- Kostka J.E., Wu, J., Nealson, K.H., Stucki, J.W. Effects of microbial reduction on physical and chemical properties of clay minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 3705–3713.
- Kreuzer H. Treating metal-contaminated groundwater – Permeable reactive barrier cleans superfund site // *Pollut. Eng.* 2000. V. 32. P. 12–14.
- Krishnamurti G.S.R. Huang P.M. Formation of lepidocrocite from iron (II) solution: Stabilization by citrate // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1993. V. 57. P. 861–867.
- Lack J.G., Chaudhuri S.K., Kelly S.D., Kemner K.M., O'Conner S.M., Coates J.D. Immobilization of radionuclides and heavy metals through anaerobic bio-oxidation of Fe(II) // *Appl. Environ. Microbiol.* 2002. V. 68. P. 2704–2710.
- Lackovic J.A., Nikolaidas N.P., Dobbs G.M. Inorganic arsenic removal zerovalent iron // *Environ. Eng. Sci.* 2000. V. 17. P. 29–39.
- Lear P. R., Stucki J. W. Intervalence electron transfer and magnetic exchange in reduced nontronite // *Clays Clay Mineral.* 1987. V. 35. P. 373–378.
- Lear P. R., Stucki J. W. Magnetic properties and site occupancy of iron in nontronite // *Clay Minerals.* 1990. V. 25. P. 3–13.
- Lecoanet H., Leveque F., Ambrosi J.-P. Magnetic properties of salt-marsh soils contaminated by iron industry emissions (southeast France) // *J. Appl. Geophys.* 2001. V. 48. P. 67–81.
- Lecoanet H., Leveque F., Ambrosi J.-P. Combination of magnetic parameters: an efficient way to discriminate soil-contamination sources (south France) // *Environ. Poll.* 2003. V. 122. P. 229–234.
- Lee M.D., Thomas R.S., Borden P.S., Bedient C.H., Ward C.H., Wilson J.T. Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds // *CRC Crit. Rev. Environ. Control.* 1988. V. 18. P. 29–89.
- Lee W., Batchelor B. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. Green rust // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5348–5354.
- Légrand L., Figuigui A.E., Mercier F., Chausse A. Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 4587–4595.
- Leuz A.-K., Monch H., Johnson C.A. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7277–7282.
- Lewis D.G. Factors influencing the stability and properties of Green Rusts // *Adv. GeoEcology. Reiskirchen.* 1997. V. 30. P. 345–372.
- Liang L.Y., Korte N., Gu B.N., Puls R., Reeter C. Geochemical and microbial reductions affecting the long-term performance of in situ “iron barriers” // *Adv. Environ. Res.* 2000. V. 4. P. 273–286.
- Lien H.-L., Wilkin R.T. High-level arsenite removal from groundwater by zerovalent iron // *Gemosphere.* 2005. V. 59. P. 377–386.
- Lindsay W.L. Solubility and redox equilibrium of iron compounds in soil // *Iron in soils and clay minerals.* Dordrecht: Reidel, 1988. P. 99–140.
- Lintschinger J., Michalke B., Schulte-Hostede S., Schramel P. Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1998. V. 72. P. 11–25.
- Lloyd J.R. Microbial reduction of metals and radionuclides // *FEMS Microbiol. Rev.* 2003. V. 27. P. 411–425.
- Lloyd J.R., Chesnes J., Glasauer S., Bunker D.J., Livens F.R., Lovley D.R. Reduction of actinides and fission products by Fe(III)-reducing bacteria // *Geomicrobiol. J.* 2002. V. 19. P. 103–120.
- Lombi E., Hamon R.E., Wieshammer G., McLaughlin M.J., McGrath S. Assessment of use of industrial by-products to remediate a copper and arsenic contaminated land // *J. Environ. Qual.* 2004. V. 33. P. 902–910.

- Loveland P.J. The assay for iron in soils and clay minerals // Iron in soils and clay minerals. Dordrecht: Reidel, 1988. P. 99–140.
- Lovley D.R. Organic-matter mineralization with the reduction of ferric iron – review // Geomicrobiol. J. 1987. V. 5. P. 375–399.
- Lovley D.R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // Microbiol. Rev. 1991. V. 55. № 2. P. 259–287.
- Lovley D.R. Microbial reduction of iron, manganese, and other metals // Adv. Agronomy. 1995. V. 54. P. 175–231.
- Lovley D.R. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments // FEMS Microbiol. Rev. 1997. V. 20. P. 305–313.
- Lovley D.R. Reduction of iron and humics in subsurface environments // Subsurface Microbiology and Biogeochemistry / Eds. J.K. Fredrickson, M. Fletcher. 2001. P. 193–217.
- Lovley D.R., Baedeker M.J., Lonergan D.J., Baedeker M.J., Cozzarelli I.M., Phillips E.J.P., Siegel D.I. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction // Nature. 1989. V. 339. P. 297–299.
- Lovley D. R., Blunt-Harris E. L. Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe(III) reduction // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V. 65. P. 4252–4254.
- Lovley D. R., Coates J. D., Blunt-Harris E. L., Phillips E. J. P., Woodward J. C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration // Nature. 1996. V. 382. P. 445–448.
- Lovley D. R., Phillips E. J. P. Organic matter mineralization with reduction of iron in anaerobic sediments // Appl. Environ. Microbiol. 1986. V. 51. P. 683–689.
- Lovley D. R., Phillips E. J. P. Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments // Appl. Environ. Microbiol. 1987. V. 53. P. 2636–2641.
- Lovley D. R., Phillips E. J. P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese // Appl. Environ. Microbiol. 1988. V. 54. P. 1472–1480.
- Lovley D. R., Phillips E. J. P., Lonegran D.J. Enzymatic versus nonenzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments // Environ. Science Technol. 1991. V. 25. P. 1062–1067.
- Lovley D.R., Lonergan D.J. Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by dissimilatory iron-reducing organism, SC-15 // Appl. Environ. Microbiol. 1990. V. 56. P. 1858–1864.
- Lovley D.R., Woodward J.C., Chapelle F.H. Stimulation anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands // Nature. 1994. V. 370. P. 128–131.
- Lowson R.T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen // Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 461–497.
- Loyaux-Lawniczak S., Refait Ph., Ehrhardt J.-J., Lecomte P., Genin J.-M.R. Trapping of Cr by formation of ferrigydrate during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rust // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 438–443.
- Lu A., Zhong S., Chen J., Shi J., Tang J., Lu X. Removal of Cr(VI) and Cr(III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clino-pyrrhotite // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 3064–3069.
- Lu S.G., Bai S.Q., Study on the correlation of magnetic properties and heavy metals content in urban soils of Hangzhou city, China // J. Appl. Geophys. 2006. V. 60. P. 1–12.
- Lynkilde J., Christensen T.H. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark) // J. Contam. Hydrol. 1992a. V. 10. P. 273–289.
- Lynkilde J., Christensen T.H. Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark) // J. Contam. Hydrol. 1992b. V. 10. P. 291–307.
- Macedo J., Bryant R.B. Preferential microbial reduction of hematite over goethite in a Brazilian Oxisol // Soil Sci. Am. J. 1989. V. 53. P. 1114–1118.
- Magiera T., Lis J., Nawrocki J., Strzyszcz Z. Magnetic susceptibility in Poland. Warszawa, 2002. 14 p.
- Magiera T., Strzyszcz Z., Rachwal M. Mapping particulate pollution loads using soil magnetometry in urban forests in the Upper Silesia industrial region, Poland // Forest Ecol. Manag. 2007. V. 248. P. 36–42.
- Maher B.A. Characterization of soils by mineral magnetic measurements // Phys. Earth Planet. Inter. 1986. V. 42. P. 76–92.

- Maher B. A., Thompson R.* Paleorainfall reconstructions from pedogenic magnetic susceptibility variations in the Chinese loess and paleosols // *Quater. Res.* 1995. V. 44. P. 383–391.
- Majzlan J., Koch C.B., Navrotsky A.* Thermodynamic properties of feroxyhate (δ -FeOOH) // *Clays Clay Mineral.* 2008. V. 56. P. 526–530.
- Manceau A., Drits V.A.* Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy // *Clay Mineral.* 1993. V. 28. P. 165–184.
- Manceau A., Drits V.A., Lanson B., Chateigner D., Wu J., Huo D., Gates W.P., Stucki J.W.* Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites. 2. Structural chemistry of reduced Carfield nontronites // *Am. Mineral.* 2000. V. 85. P. 153–172.
- Manceau A., Boisset M.C., Sarret G., Hazemann J.L., Mench M., Cambier P., Prost R.* Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 1540–1552.
- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N.* Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Enviromental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* Washington, DC. 2002. V. 49. P. 341–428.
- Mann S., Sparks N.H.C., Couling S.B., Larcombe M.C., Francel R.B.* Crystallochemical characterization of magnetic spinels prepared from aqueous solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1989. V. 85. P. 3033–3044.
- Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S.* Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 2383–2388.
- Manning B.A., Goldberg S.* Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. V. 60. P. 121–131.
- Manning B.A., Hunt M.L., Amrhein C., Yarmoff J.A.* Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5455–5461.
- Martinez C.E., McBride M.B.* Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment // *Clays Clay Mineral.* 1998. V. 46. N 5. P. 537–545.
- McGeehan S.L., Fendorf S.E., Naylor D.V.* Alteration of arsenic sorption in flooded-dried soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1998. V. 62. P. 828–833.
- McKeague J.A., Day J.H.* Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils // *Can J. Soil Sci.* 1966. V. 46. N 1. P. 13–22.
- McKibben M.A., Barnes H.L.* Oxidation of pyrite in low temperature acidic solution: rate law and surface textures // *Ceochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. P. 1509–1520.
- Melitas N., Chuffe-Moscoso O., Farrell J.* Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 3948–3953.
- Mitsunobu S., Harada T., Takahashi Y.* Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7270–7276.
- Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Persone J.-C., Elbazpoulichet F., Leblanc M., Ildefonse P., Calas G.* Bacterial formation of tooeleite and mixed arsenic (III) or arsenic (V) – iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France. A XANES, XRD, and SEM study // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 1705–1712.
- Moskowitz B.M., Frankel R.B., Bazylinski D.A., Jannasch H.W., Lovley D.R.* A comparison of magnetite particles produced anaerobically by magnetotactic and dissimilatory iron-reducing bacteria // *Geoph. Res. Letters.* 1989. V. 16. N 7. P. 665–668.
- Mullet M., Boursiquot S., Ehrhardt J.-J.* Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS // *Colloid. Surf.* 2004. V. 244. P. 77–85.
- Mullet M., Demoisson F., Humbert B., Michot L., Vantelon D.* Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterization of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 3257–3271.
- Mullins C.E.* Magnetic susceptibility or the soil and its significance in soil science // *J. Soil Sci.* 1977. V. 28. N. 2. P. 223–246.

- Munch J. C., Ottow J. C. G.* Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity // *Soil Science*. 1980. V. 129. P. 15–21.
- Murad E., Fischer W.R.* The geobiochemical cycle of iron // *Iron in Soil and Clay Minerals*. Dordrecht: Reidel, 1988. P. 1–18.
- Nickson R., McArthur J., Burgess W., Ahmed K.M., Ravenscroft P., Rahman M.* Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater // *Nature*. 1998. V. 395. P. 338–338.
- Nickson R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.C., Ahmed K.M.* Mechanism of arsenic release to groundwater Bangladesh and West Bengal // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 403–413.
- Norrish K., Taylor R.* The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites // *J. Soil Sci.* 1961. V.12. N 2. P. 294–306.
- Ona-Nguema G., Abdelmoula M., Jorand F., Behali O., Genin A., Block J.-C., Genin J.-M.* Iron (II,III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidocrocite bioreduction // *Environ. Science Technol.* 2002. V. 36. P. 16–20.
- Pactung D., Foster A., Laflamme G.* Speciation and characterization of arsenic in Ketzra River mine tailings using X-ray adsorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2067–2074.
- Park C.H., Keyhan M., Wielinga B.W., Fendorf S., Matin A.* Purification to homogeneity and characterization of novel *Pseudomonas pyrida* chromate reductase // *Appl. Environ. Microbiol.* 2000. V. 66. P. 1788–1795.
- Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M.* Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2039–2044.
- Pedersen H.D., Postma D., Jakobsen R.* Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. P. 4116–4129.
- Pfeifer H.R., Gueye-Girardet A., Reymond D., Schlegel C., Temgoua E., Hesterberg D.L., Chou J.W.Q.* Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, southern Switzerland: field evidence for repeated sorption–desorption and oxidation–reduction processes // *Geoderma*. 2004. V. 122. P. 205–234.
- Phillips E.J.P., Lovley D.R., Roden E.E.* Composition of non-microbially reducible Fe(III) in aquatic sediments // *Appl. Environ. Microbiology*. 1993. V. 59. N 8. P. 2727–2729.
- Ponnamperuma F.N.* The chemistry of submerged soils // *Advan. Agronomy*. 1972. V. 24. P. 29–96.
- Postma D.* Formation of siderite and vivianite and porewater composition of recent bog sediment in Denmark // *Chem. Geol.* 1981. V. 31. P. 225–244.
- Powell R.M., Puls R.W., Hightower S.K., Sabatini D.A.* Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 1913–1922.
- Pratt A.R., Blowes D.W., Ptacek C.J.* Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 2492–2498.
- Pullin M.J., Cabaniss S.E.* The effect of pH, ionic strength, and iron-fulvic acid interactions on the kinetics non-photochemical iron transformations. II. The kinetics of thermal reduction // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 4079–4089.
- Reardon E.J.* Anaerobic corrosion of granular iron – Measurement and interpretation of hydrogen evolution rates // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 2936–2945.
- Rhoton F.E., Bigam J.M., Norton L.D., Smeck N.T.* Contribution of magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee River basin of Ohio // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1981. V. 45. N 3. P. 645–649.
- Roden E.E.* Diversion of electron flow from methanogenesis to crystalline Fe(III) oxide reduction in carbon-limited cultures of wetland sediment microorganisms // *Appl. Environ. Microbiol.* 2003. V. 69. N 9. P. 5702–5706.
- Roden E.E., Urrutia M.M.* Influence of biogenic Fe(II) on bacterial crystalline Fe(III) oxide reduction // *Geomicrobiology J.* 2002. V. 19. P. 209–251.
- Roden E.E., Zachara J.M.* Microbial reduction of crystalline Fe(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 1618–1628.
- Roh Y., Lee V., Elless M.P.* Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers // *Environ. Geol.* 2000. V. 40. P. 184–194.

- Roh Y., Zhang C.-L., Vali H., Lauf R.J., Zhou J., Phelps T.J. Biogeochemical and environmental factors in Fe biomineralization: magnetite and siderite formation // *Clays Clay Mineral.* 2003. V. 51. N 1. P. 83–95.
- Rooney-Varga J.N., Anderson R.T., Fraga J.L., Ringelberg D., Lovley D.R. Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in a petroleum-contaminated aquifer // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. P. 3056–3063.
- Rotting T.S., Cama J., Ayora C., Cortina J.-L., de Pablo J. Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: column experiments // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 6438–6443.
- Rozenson I., Heller-Kallai L. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites // *Clays Clay Mineral.* 1977. V. 25. P. 94–101.
- Russell J.D., Goodman B.A., Fraser A.R. Infrared and Mossbauer studies of reduced nontronites // *Clays Clay Mineral.* 1979. V. 27. P. 63–71.
- Rye K., Dickson J.A.D., Schiavon N., Coleman M.L., Cox M. Formation of siderite-Mg-calcite-iron-sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England // *Sedimentology.* 1990. V. 37. P. 325–343.
- Saapanajaru T., Shea P.J., Comfort S.D. Green rust and oxide formation influences metolachlor dechlorination during zerovalent iron treatment // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 5219–5227.
- Saito M., Wada H. Effect of molecular hydrogen on the reduction process of submerged soil // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1984. V. 30. P. 255–259.
- Salanitro J.P. The role of bioattenuation in the management of aromatic hydrocarbon plumes in aquifer // *Ground Water Monit. Rev.* 1993. V. 13. P. 150–161.
- Sass B.M., Rai D. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solution // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 2228–2232.
- Scheinost A.C., Krerzchmar R.S., Prister S., Roberts D.R. Combining selective sequential extractions, X-ray absorptoin spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5021–5028.
- Scheinost A.C., Rossberg A., Vantelon D., Xifra I.O., Krerzchmar R., Leuz A.-K., Funke H., Johnson C.A. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 3299–3312.
- Schuette R., Goodman B.A., Stucki J.W. Magnetic properties of oxidized and reduced smectites // *Physics Chemistry Minerals.* 2000. V. 27. P. 251–257.
- Schwertmann U. Some properties of soil and synthetic iron oxides // *Iron in Soil and Clay Minerals.* Dordrecht: Reidel, 1988a. P. 203–250.
- Schwertmann U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenviroment // *Iron in soils and clay minerals.* NATO. Dordrecht: Reidel. 1988b. P. 267–308.
- Schwertmann U., Kodama H., Fischer W.R. Mutual interactions between organics and iron oxides // *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes.* 1986. Madison. P. 223–250.
- Schwertmann U., Fitzpatrick R.W. Occurrence of lepidocrocite and its association with goethite in Natal soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1977. V. 41. P. 1013–1018.
- Schwertmann U., Taylor R.M. Iron oxides // *Minerals in soil environments.* Madison (Wis.), 1977. P. 145–180.
- Schwertmann U., Taylor R.M. Natural and synthetic poorly crystallized lepidocrocite // *Clay Mineral.* 1979. V. 14. P. 285–293.
- Schwertmann U., Taylor R.M. Iron oxides // *Minerals in soil environments.* Madison (Wis.), 1989. P. 379–438.
- Seabaugh J.L., Dong H., Kukkadapu R.K., Eberl D.D., Morton J.P., Kim J. Microbial reduction of Fe(III) in the Fitian and Muloorina illites: contrasting extents and rates of bioreduction // *Clays Clay Mineral.* 2006. V. 54. N. 1 P. 69–81.
- Shelobolina E.S., Anderson R.T., Vodyanitskii Y.N., Sivtsov A.V., Vuretich R., Lovley D. R. Importance of clay size minerals for Fe(III) respiration in a petroleum-contaminated aquifer // *Geobiology.* 2004. V. 2. P. 67–76.
- Shevah Y., Waldman M. In situ and on-site treatment of groundwater – Technical report // *Pure Appl. Chem.* 1995. V. 67. P. 1549–1561.
- Shoji S., Fujiwara J. Active aluminum and iron in the humus horizons of andosols from north-eastern Japan // *Soil Sci.* 1984. V. 137. N. 4. P. 216–226.
- Shokes T.E., Moller G. Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 282–287.
- Skovbjerg L.L., Stipp S.L.S., Utsunomiya S., Ewing R.C. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate: Formation of Cr-goethite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. P. 3582–3592.

- Steinmann P., Shotyk W. Chemical composition, pH and redox state of sulfur and iron in complete vertical porewater profiles from two *Sphagnum* peat bogs, Jura Mountains, Switzerland // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 1143–1163.
- Stucki J.W., Golden D.C., Roth C.D. Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites // *Clays Clay Mineral*. 1984. V. 32. N. 5. P. 350–356.
- Stucki J.W., Komadel P., Wilkinson H.T. Microbial reduction of structural iron (III) in smectites // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1987. V. 51. P. 1663–1665.
- Stucki J.W., Low P.F., Roth C.B., Golden D.C. Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling // *Clays Clay Mineral*. 1984. V. 32. P. 357–362.
- Su C., Puls R.W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 4562–4568.
- Suess E. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1979. V. 43. P. 339–352.
- Summers R.N., Guise N.R., Smirk D.D., Summers K.J. Bauxite residue (Red mud) improves pasture growth on sandy soils in Western Australia // *Aust. J. Soil Res.* 1996. V. 34. P. 569–581.
- Suter D., Siffert C., Sulzberger B., Stumm W. Catalytic dissolution of iron(III) (hydr)oxides by oxalic acid in the presence of Fe(II) // *Naturwissenschaften*. 1988. Bd. 75. S. 571–573.
- Taylor R.M., Schwertmann U. Maghemite in soils and its origin. II. Maghemite syntheses at ambient temperature and pH 7 // *Clay Mineral*. 1974. V. 10. № 4. P. 299–310.
- Takaoka M., Fukutani S., Yamamoto T., Horiuchi M., Satta N., Takeda N., Oshita K., Yoneda M., Morisawa S., Tanaka T. Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure // *Anal. Sci.* 2005. V. 21. P. 769–773.
- Taylor R.M. Formation and properties of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation // *Clay Mineral*. 1980. V. 15. P. 369–382.
- Taylor R.W., Shen S., Bleam W.F., Tu S.-I. Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct x-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces // *Clays Clay Mineral*. 2000. V. 48. P. 648–654.
- Thanabalasingam P., Pickering W.F. Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Fe, Mn, and Al // *Water, Air, Soil, Pollut.* 1990. V. 49. P. 175–185.
- Thompson M., Oldfield F. *Environmental magnetism*. London: Allen and Unwin, 1986. 227 p.
- Tighe M., Lockwood P., Wilson S. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid // *J. Environ. Monit.* 2005. V. 7. P. 1177–1185.
- Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S.E., Hamilton-Taylor J. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 3211–3224.
- Torrent J., Barron V., Schwertmann U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1990. V. 54. P. 1007–1012.
- Trolard F., Abdelmoula M., Bourrie G., Genin M.R. Occurrences and seasonal transformations of green rust <fougerite> mineral and lepidocrocite in soils // 16-th Word Congress Soil Sci. Montpellier, France, 1998. Sum. V. 1. P. 450.
- Trolard F., Genin J.M.R., Abdelmoula M., Bourrie G., Lambert B., Herbillon A. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 1107–1111.
- Tronc E., Belleville P., Jolivet J.P., Livage J. Transformation of ferric hydroxide into spinel by FeII adsorption // *Langmuir*. 1992. V. 8. P. 313–319.
- Urrutia M.M., Roden E.E., Fredrickson J.K., Zachara J.M. Microbial and geochemical controls on syntetic Fe(III) oxide reduction by *Shewanella alga* strain BrY // *Geomicrobiol J.* 1998. V. 15. P. 269–191.
- Van Geen A., Rose J., Thorat S., Garnier J.M., Zheng Y., Bottero J.Y. Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II: Evidence from sediment incubations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. P. 3475–3486.

- Vaughan D.J., Lennie A.R.* The iron sulfide minerals: their chemistry and role in nature // *Sci. Prog.* 1991. V. 75. P. 371–388.
- Villalobos M., Tebo B.M.* Introduction: Advances in the geomicrobiology and biogeochemistry of manganese and iron oxidation // *Geomicrobiol. J.* 2005. V. 22. P. 77–78.
- Vroblesky D.A., Chapelle F.H.* Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer and the significance for contaminant degradation // *Water Resour. Res.* 1994. V. 30. P. 1561–1570.
- Walker A.L.* The effects of magnetite on oxalate- and dithionite-extractable iron // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1983. V. 47. P. 1022–1026.
- Warren G.P., Alloway B.J.* Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil // *J. Environ. Qual.* 2003. V. 32. P. 767–772.
- Wielinga B., Bostick B., Hansel C.M., Rosenzweig R.F., Fendorf S.* Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 2190–2195.
- Wielinga B., Mizuba M.M., Hansel C.M., Fendorf S.* Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reduction bacteria // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 522–527.
- Wilkin R.T., McNeil M.S.* Laboratory evaluation of zerovalent iron to treat impacted by acid mine drainage // *Chemosphere.* 2003. V. 53. P. 715–725.
- Wilkin R.T., Puls R.W., Sewell G.W.* Long-term performance of permeable reactive barrier using zero-valent iron: Geochemical and microbiological effects // *Ground Water.* 2003. V. 41. P. 493–503.
- Wilkin R.T., Su C., Ford R.G., Paul C.T.* Chromium-removal processes during groundwater remediation by zerovalent iron permeable reactive barrier // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 4599–4605.
- Williams A.G.B., Scherer M.M.* Kinetics of Cr(VI) reduction by carbonate green rust // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. P. 3488–3494.
- Williams R.D., Cooper J.R.* Locating soil boundaries using magnetic susceptibility // *Soil Sci.* 1990. V. 150. P. 889–895.
- Wu Y., Sletten L.D., Korte N.* Low frequency electrical properties of corroded iron barrier cores // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 2254–2261.
- World reference base for soil resources. Wageningen-Rome: Draft. *Isss/Isric/Fao*, 1994. 161 p.
- World reference base for soil resources. Wageningen-Rome: *Isss/Isric/Fao*, 1998. 88 p.
- Yang J.K., Barnett M. O., Jardine P.M., Basta N.T., Casteel S.W.* Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 4562–4569.
- Yang T., Liu Q., Chan L., Cao G.* Magnetic investigation of heavy metals contamination in urban topsoils around the East Lake, Wuhan, China // *Geophys. J. Int.* 2007. V. 171. P. 603–612.
- Yee N., Shaw S., Benning L.G., Nguyen T.N.* The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway // *Am. Mineral.* 2006. V. 91. P. 92–96.
- Zachara J.M., Fredrickson J. K., Li S., Kennedy D.W., Smith S.C., Gassman P.L.* Bacterial reduction of crystalline Fe³⁺ oxides in single phase suspensions and subsurface materials // *Am. Mineral.* 1998. V. 83. P. 1426–1443.
- Zachara J.M., Fredrickson G.K., Smith S.C., Gassman P.L.* Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by dissimilatory Fe(III) reducing bacterium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. P. 75–93.
- Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Fredrickson J.K., Gorby Y., Smith S.C.* Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB) // *Geomicrobiol. J.* 2002. V. 19. P. 179–207.
- Zachara J.M., Smith S.C., Fredrickson G.K.* The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of Co(II)EDTA(2-) to goethite and subsurface sediment // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 1345–1362.
- Zhang W.X.* Nano scale iron particle for environmental remediation: an overview // *J. Nanopart.* 2003. V. 5. P. 323–332.
- Zheng Y., Stute M., Van Geen A., Gavrieli I., Dhar R., Simpson H.J., Zschlosser P., Ahmed K.M.* Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater // *Appl. Geochem.* 2004. V. 19. P. 201–214.

Zobrist J., Dowdle P.R., Davis J.A., Oremland R.S. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 4747–4753.

Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A. Removal of toxic metal ions from solutions using industrial solid by-products // *Water Res.* 1993. V. 27. P. 83–93.

Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines // *Water Res.* 1995. V. 29. P. 1755–1760.

Содержание

Введение	3
Раздел 1. Минералы железа в почвах	4
Глава 1. Минералы железа (III)	4
Ферригидрит	4
Фероксигит.....	9
Лепидокрокит	12
Гетит	15
Гематит.....	19
Глава 2. Минералы железа (II)	23
Грин раст	23
Магнетит	26
Сидерит и феррокальцит	30
Вивианит	30
Пирит и пирротин	31
Диаграммы устойчивости Fe(II)-минералов	32
Глава 3. Действие реактива Тамма на минералы железа	35
Теория.....	36
Растворимость изолированных минералов железа	37
Растворимость гематита в присутствии Fe(II)-минералов	38
Растворимость минералов железа в лесных почвах.....	42
Глава 4. Действие дитионитсодержащих реактивов на минералы железа	46
Теория.....	46
Растворимость эталонных минералов железа	48
Действие реактивов на железосодержащие алюмосиликаты	50
Зависимость растворимости железосодержащих минералов от их концентрации в образце	52
Границы применимости реактива Мера–Джексона.....	54
Раздел 2. Участие соединений железа в природном оглеении почв	56
Глава 5. Превращение (гидр)оксидов железа при оглеении почв с развитым оксидогенезом	58
Основные черты глеегенеза.....	58
Место Fe(III)-редукции среди процессов с акцептированием электронов	58
Потеря (гидр)оксидов Fe в обезжелезненном глее	60
Критерий Зайдельмана.....	62
Критерий Швертмана.....	65
Критерий Водяницкого.....	66
Показатель окисленности валового железа	68

Глава 6. Превращение Fe(III)-филлосиликатов при оглеении почв с неразвитым оксидогенезом.....	70
Особенности редукции Fe(III)-филлосиликатов	70
Обезжелезнение и распад смектитов.....	75
Обезжелезнение, обескремнивание и распад нонтронитов.....	76
Обезжелезнение и распад иллитов	78
Позеленение почв после окисления гумуса.....	78
Низкая магнитная восприимчивость почв.....	81
Сохранность литогенных Fe(II)-минералов.....	82
Непригодность методов экстракции железа	84
Раздел 3. Соединения железа в загрязненных почвах.....	87
Глава 7. Роль редукции гидроксидов железа в биодegradации нефти в переувлажненных загрязненных почвах.....	87
Техногенное оглеение загрязненных нефтью минеральных почв.....	89
Деструкция углеводов при техногенном оглеении минеральных почв	90
Превращение гидроксидов железа в анаэробных условиях	92
Негативное влияние новообразованного Fe(II) на редукцию гидроксидов железа	94
Контроль состояния железа в переувлажненных загрязненных почвах	96
Глава 8. Накопление магнетита в техногенно загрязненных почвах	98
Химические свойства магнетита.....	98
Магнетит в городских почвах	100
Магнетит в почвах техногеохимической аномалии.....	107
Глава 9. Роль железа в закреплении тяжелых металлов и металлоидов в аэрогенно загрязненных почвах	111
Закрепление хрома	111
Закрепление мышьяка.....	111
Закрепление сурьмы.....	114
Закрепление двухвалентных тяжелых металлов	116
Железо как конкурент тяжелых металлов в органических почвах	117
Глава 10. Роль гидроксидов железа в закреплении тяжелых металлов в гидрогенно загрязненных аллювиальных почвах	119
Специфика гидрогенного загрязнения почв	120
Накопление тяжелых металлов в мелкозем	122
Накопление тяжелых металлов в Fe-роренштейнах	124
Глава 11. Использование Fe-мелиорантов и Fe-барьеров для закреплении тяжелых металлов	129
Железосодержащие мелиоранты	129
Геохимические барьеры на основе железа	130

Заключение.....	133
Список литературы.....	134

Научное издание
ЮРИЙ НИКИФОРОВИЧ ВОДЯНИЦКИЙ
СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ИХ РОЛЬ В ОХРАНЕ ПОЧВ

Заведующая редакционно-издательской группой

К.Т. Острикова

Редактор, компьютерная верстка Е.В. Манаховой

Лицензия на право издательской деятельности

ЛР № 020766 от 01.04.98 г.

Н/К

Подписано в печать с оригинал-макета

Формат 60 × 90 1/16. Бумага тип. № 1. Усл. печ. л. 17,75

Уч.-изд. л. Тираж 300 экз. Заказ № . Цена договорная

ГНУ Почвенный институт

им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии

119017, Москва, Пыжевский пер., 7

Типография Россельхозакадемии

115598, Москва, ул. Ягодная, д. 12