МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Ю.Н. ВОДЯНИЦКИЙ

Железо в гидроморфных почвах

Москва
2017

УДК 631.41
ББК 40.3
В62

Рецензент
доктор биологических наук *И.О. Плеханова*

Водяницкий Ю.Н.

В62 Железо в гидроморфных почвах: науч. изд. / Ю.Н. Водяницкий ; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – М. : АПР, 2017 – 160 с.

В книге отражена важнейшая роль железа как макроэлемента с переменной валентностью, активно влияющего на свойства гидроморфных почв. Восстановительная обстановка способствует редукции Fe(III), что определяет неблагоприятные агрономические свойства оглеенных почв. Само оглеение явно неоднородное. Элювиальное оглеение (обезжелезнение) сопровождается выносом железа из профиля; при этом снижается не только краснота почвы, но и увеличивается светлота. Редукционное оглеение выражается в накоплении Fe(II)-минералов, часто темноцветных; при этом уменьшается не только краснота, но и светлота почвы. Показана роль бактерий-железоредукторов в восстановлении Fe(III) как в составе (гидр)оксидов, так и слоистых силикатов. Дана новая формулировка процесса оглеения.

Описаны критерии гидроморфизма почв. Показано, что высыхание в лаборатории образцов за счет окисления Fe(II) необратимо искажает многие свойства гидроморфных почв.

Книга предназначена для почвоведов, агрохимиков, географов, геохимиков и экологов.

ISBN 978-5-904761-71-4

УДК 631.41
ББК 40.3

© Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2017
© Водяницкий Ю.Н., 2017

ISBN 978-5-904761-71-4

ВВЕДЕНИЕ

Переувлажнение минеральных почв приводит к разнообразным последствиям: меняется облик горизонта и многие его свойства. Оглеенные почвы широко распространены в гумидных ландшафтах. Глеесоли по распространенности занимают седьмое место в мире среди других типов почв, а их площадь достигает 8 млн. км^2 (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 зеленоватый тон образовался за счет ферритизации 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. Для численной характеристики цвета почв удобнее пользоваться оптической системой CIE-*L*a*b**, чем известной системой Манселла.

В рамках концепции процессного описания гидроморфизма многие особенности морфологии переувлажненного горизонта можно объяснить различным соотношением между редуктогенезом и оксидогенезом железа. Поэтому в книге уделено большое внимание редуктогенезу и последующему оксидогенезу Fe в переувлажненных почвах. Описаны критерии гидроморфизма, связанные с изменением статуса Fe как макроэлемента с переменной валентностью.

Особое внимание уделено эфемерным Fe(II)-минералам в гидроморфной почве. Окисление их на воздухе приводит к радикальному изменению свойств почв после высушивания, что может быть источником ошибок при характеристике гидроморфных почв.

Автор выражает признательность Н.П. Кирилловой и М.И. Макарову за содействие в работе, а И.О. Плехановой – за рецензирование рукописи и полезные советы.

Глава 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГИДРОМОРФИЗМЕ ПОЧВ

Основные черты глеегенеза

Глеегенез вызывает изменение различных свойств почв, часто в неблагоприятную сторону. Савич и др. (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; увеличивается содержание 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 могут служить 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 его соединения определяют цветовые особенности оглеенных горизонтов (Водяницкий, 2006). Особенно отчетливо это проявляется, когда редукция (гидр)оксидов Fe(III) приводит к их растворению, что изменяет теплые тона автоморфных горизонтов на сизые холодные тона оглеенных.

Основываясь на физико-химическом подходе, всю группу процессов с участием Fe(III) мы разделили на две большие подгруппы: редукцию Fe(III)-(гидр)оксидов в почвах с развитым оксидогенезом и редукцию Fe(III)-слоистых силикатов в почвах с неразвитым оксидогенезом. Связано это с различием химических процессов, которые определяют разную морфологию переувлажненных горизонтов в зависимости от масштабов исходного оксидогенеза Fe. Важно также изучить превращение новообразованного Fe(II) в переувлажненной почве на окислительном этапе.

Хорошо известно, что во многих лесных и степных 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 – Корнблюм (1978). В сухой 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.

Значительную роль играет текстура почв. Рассматривая проявление заболачивания в почвах лесной зоны, Зайдельман

(1998) отделяет почвы на тяжелых (су)глинистых породах от почв на легких (су)песчаных породах. Для такого различения есть все основания. Например, образование ортзандов и рудяков характерно только для легких почв, железистых ортштейнов – для тяжелых. Имеются различия в цвете. У глеевых песчаных горизонтов в отличие от (су)глинистых неяркая синевато-сизая окраска, а белесая со слабым голубоватым, сизоватым оттенком. Такая окраска глеевых песчаных горизонтов обусловлена потерей зернами кварца железоглинистых пленок.

Цвет глея

Попытки классифицировать все разнообразие переувлажненных почв по цвету предпринимаются давно. Например, Зайдельман (1991) различает оглеенные почвы по площади сизых пятен: g' – слабое, g'' – среднее, g''' – сильное оглеение, Go – глей окисленный, Gr – глей редуцированный. Хотя степень сизости пятен не учитывается, а она всегда разная.

Очень дифференцированное подразделение глеевых горизонтов дал в своей монографии Розанов (1983). Он выделил девять видов глеевых горизонтов, различающихся формальными произвольно назначенными индексами от G1 до G9. Схема основана как на минералогическом принципе (выделяются вивианитовые, глауконитовые и сульфидные горизонты), так и по положению глеевого горизонта в профиле и ландшафте (грунтово-глеевый, внутрипочвенный, склоновый глеи). Сам принцип дробного деления можно только приветствовать, но важнейший вклад Fe отражен в схеме Розанова не полностью – только в трех из девяти видов глея. Количественные характеристики окраски глея также не учитывали.

Как видно, диагностика и классификация переувлажненных почв опирается на морфологически значимые процессы редукции Fe(III). Но не все изменения состояния Fe приводят к серьезным морфологическим последствиям. Ранее считалось, что редукция Fe(III) ограничивается только железом

(гидр)оксидов, что действительно резко меняет цвет оглеенного горизонта с теплого до холодного и позволяет по цвету отличать глей в полевых условиях. В настоящее время установлено, что микробиологическая редукция захватывает и Fe(III) в структуре слоистых силикатов, но это мало отражается на цвете горизонта.

Цвет почв широко используется в различных классификациях почв (World reference…, 1988; Классификация и диагностика..., 2004). Этот показатель – один из важнейших для идентификации почв. Его определяют как в полевых, так и в лабораторных условиях, хотя в лаборатории цвет почвы может сильно отличаться от исходного.

*Оптическая система CIE-L*a*b*.* Изучение цвета почв невозможно без использования численных показателей. Предложенные ранее колориметрические системы: Манселла и МКО-31 – мало удобны для численной оценки цвета почв. В системе Манселла основная характеристика цвета – его цветовой тон Hue – выражена в полярных координатах, что неудобно. В системе МКО-31 (CIE-*Yxy*) величины красного (*x*) и зеленого (*y*) цвета почв варьируют очень незначительно, это затрудняет ее использование.

Разработанная в 1976 г. система CIE-*L*a*b** в декартовых координатах представляет собой универсальное цветовое пространство, в рамках которого четко выделяются цветовые различия почв разного генезиса (Barron, Torrent, 1986; Водяницкий, Шишов, 2004; Viscarra Rossel, 2006). Ось абсцисс характеризует степень красноты (+*a**) и зелености почвы (-*a**), ось ординат – степень желтизны (+*b**) и синевы (-*b**), точка в начале координат имеет серый цвет. Третья ось, перпендикулярная плоскости *a**–*b**, определяет светлоту почвы *L** от 0 до 100 (рис. 1).

Для свертки информации о цвете в системе CIE-*L*a*b** мы развили методику Баррона–Торрента (Barron, Torrent, 1986), основанную на анализе цвета большого набора гема-

титсодержащих почв. Согласно нашей методике (Водяницкий, Шишов, 2004), в начале определяется показатель красноцветности почвы $R(ab)$ в координатах a^*–b^*:

$$R(ab) = a\,(a^2 + b^2)^{1/2}/7\,b.$$

Затем по эмпирическому уравнению подсчитывается содержание в процентах условного красного пигмента $Hem_{усл}$:

$$Hem_{усл} = [R(ab) - 0.54]/1.97.$$

Цветовые характеристики почвы зависят от пигментирующей силы и содержания каждого из основных пигментов. В своей работе (Scheinost, Schwertmann, 1999) проанализировали большое количество (n = 277) эталонных образцов минералов железа: гематита αFe_2O_3, маггемита γFe_2O_3, гетита $\alpha FeOOH$, лепидокрокита $\gamma FeOOH$, ферригидрита $2Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 4H_2O$, фероксигита $\delta FeOOH$. Ориентировочное представление о ранге пигментирующей силы Fe(III)-(гидр)оксидов дает величина их красноты. По снижению крас-

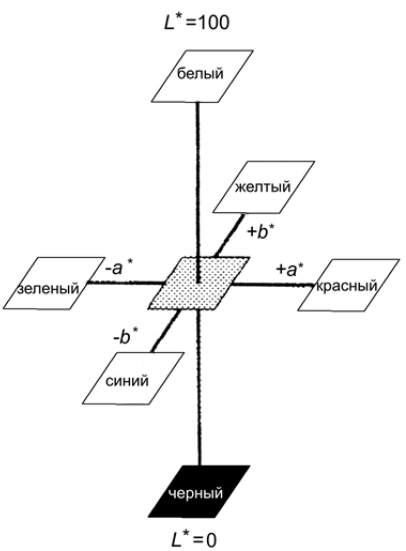

Рис. 1. Цветовое пространство в системе CIE–$L^*a^*b^*$ (Torrent, Barron, 2002).

ноты *a** (гидр)оксиды железа образуют ряд: гематит > фероксигит > ферригидрит > гетит. Редукционное растворение гематита наиболее сильно снижает красноту оглеенных почв.

Зависимость цвета почв оглеенных почв от железистых минералов. Согласно Международной базе данных (World reference …, 1994), минералогия глинистой фракции глеесолей представлена следующим набором Fe-минералов: в редуктоморфных горизонтах – Fe(II)-Fe(III)-гидроксидом (грин растом) и иногда сидеритом и вивианитом, а в оксиморфных горизонтах – ферригидритом иногда вместе с гетитом. Для стагносолей характерно образование лепидокрокита γFeOOH. Очевидно, что описанная минералогия не является повсеместной. Преобладание фероксигита δFeOOH в оглеенных почвах Предуралья отличает их от типичных глеесолей и стагносолей (Водяницкий, Шишов, 2004).

Есть еще один недостаток Международной базы данных. Классические редуктоморфные горизонты глеесолей обезжелезнены, в них содержание свободных соединений железа (Fe_2O_3)дит минимально (World reference …, 1994). Но в некоторых оглеенных почвах Пермского Предуралья содержание (Fe_2O_3)дит превышает 1%. Больше того, в ряде оглеенных, сизых горизонтов присутствует гематит (Водяницкий, 2008).

Возникает вопрос – как согласовать красный цвет гематита с сизым цветом оглеенных горизонтов? Интересно, что это противоречие характерно не только для гидроморфных почв, но и для речных и морских осадков, находящихся в анаэробных условиях, в них также сохраняется значительное содержание (гидр)оксидов Fe(III) (Roden, Urrutia, 2002).

Можно принять объяснение микробиологов (Roden, 2004; Roden, Urrutia, 2002) о селективной редукции бактериями слабоупорядоченных частиц гидроксидов железа, не затрагивающих крупные хорошо упорядоченные частицы. При застойном режиме влажности новообразованное биогенное Fe(II) сорбируется на поверхности частиц оксидов железа

(Liu et al., 2001; Roden et al., 2000), что уменьшает скорость их бактериальной редукции и обеспечивает сизый цвет почв и осадков, сохраняющих крупные частицы гематита, или говоря более обще, с высоким содержанием $(Fe_2O_3)_{дит}$.

Цветовой тон оглеенных горизонтов. В поле у оглеенных горизонтов сизый или синий цвет (Таргульян и др., 1987; Зайдельман, 1992; 1998; Классификация и диагностика…, 2004; World reference…, 1998). В системе CIE-*L*a*b** синева выражается в значениях $b^* < 0$. Но в оглеенных почвах Русской равнины, по нашим данным, значения b^* всегда положительны, отражая ту или иную желтизну почв.

Почему иногда визуально наблюдаемый синий цвет глея не отражается в системе CIE-*L*a*b**? Вопрос сложный, хотя и важный. Среди источников холодного тона в глеях идентифицированны: зеленый пигмент (грин раст, о котором будем говорить ниже) и синий пигмент (фосфат железа – виаианит). Грин раст распространен шире, чем виванит. В системе CIE-*L*a*b** координаты a^* и b^* связаны друг с другом. При этом, как правило, в почвах желтизна выражена сильнее, чем краснота. Таким образом, требуется меньше зеленого пигмента, чтобы снизить координату a^* до отрицательного значения, чем необходимо синего пигмента для соответсвующего уменьшения координаты b^*. В результате визуальное впечатление от цвета почвы может отличаться от его аналитических характеристик (Михайлова, Орлов, 1986).

В системе CIE-*L*a*b** степень оглеения целесообразно оценивать величиной координаты a^* (краснота–зеленость), которая иногда действительно достигает отрицательного значения, т.е. глей имеет зеленый цвет.

Влияние Fe(II)-минералов на светлоту огленных почв. При оглеении происходит не только снижение яркости цветового тона, но и осветление горизонта (Зайдельман, 1991, 1998). В рамках системы CIE-*L*a*b** осветление выражается в уве-

личении показателя светлоты L^*. Каснемся этого вопроса детальнее.

Действительно, как снижение красноты a^*, так и рост светлоты L^*, имеют место при глеевом обезжелезнении горизонта. В качестве примера рассмотрим катену почв подзолистого ряда супесчано-песчаного состава в катена Ласьва (Пермский край). В глееватой почве в горизонтах Elg и BTg содержание свободного Fe_2O_3 снижается до 0.78–1.1.8% против 1.53% в гумусовом горизонте AYe. В результате обезжелезнения краснота оглеенного горизонта a^* уменьшается от 4.3 до 2.8–3.3. Одновременно у глея значительно увеличивается светлота L^* от 53.3 до 62.0–61.1.

Но в ожелезненных тяжелых гидроморфных почвах светлота L^* меняется иначе. Характерна в этом отношении катена Бекрята тяжелосуглинистых почв (Пермский край), где оглеение гидроморфных почв сопровождается ожелезнением профиля (Водяницкий, Васильев и др., 2007а). Краснота глеевого горизонта G" в темногумусовой-глеевой почве снижается до $a^* = 3.9$, против $a^* = 4.7$ в гумусовом горизонте AUg. При этом в глеевом горизонте G" светлота уменьшается до $L^* = 39.6$; это заметно меньше, чем в гумусовом горизонте AUg, где светлота достигает 47.9. Очевидно, что низкая светлота глеевого горизонта связана не с количеством гумуса, которого там мало: $C_{орг} = 0.5\%$, против 3.3% в гумусовом горизонте.

Остается допустить, что темная окраска глеевого горизонта обязана накоплению Fe(II)-минералов с низкой светлотой. Так, рассеянный дисперсный магнетит с низкой светлотой L^* изменяет окраску бактериально редуцированного ферригидрита с оранжевого на черный (Benner et al., 2002). Таким образом, накопление темных Fe(II)-минералов (магнетита, сульфидов железа) в оглеенном ожелезненном горизонте способно ощутимо снизить его светлоту.

Следовательно, по изменению светлоты можно различать ожелезненный и обезжелезненный глей. Обезжелезненный глей отличается не только холодным тоном (низкой краснотой a^*), но и высокой светлотой L^*, вероятно, вследствие промывного режима и удаления продуктов редукции (гидр)оксидов железа. Напротив, в условиях слабого оттока продуктов редукции Fe(III) при застойном режиме влажности у оглеенных горизонтов низкая краснота сопровождается и низкой светлотой L^* за счет синтеза темных Fe(II)-минералов.

Таким образом, при диагностике оглеенных почв необходимо учитывать влияние гидрологических факторов: промывной или застойный режим влажности. Поскольку гидроморфные почвы располагаются в низких позициях рельефа, то вместо обезжелезнения оглеенного горизонта часто происходит его ожелезнение за счет застоя влаги.

Таким образом, по изменению светлоты в оглеенном горизонте можно судить о накоплении или потере железа. Увеличение светлоты говорит об обезжелезнении, тогда как снижение светлоты за счет накопления Fe(II)-минералов отражает ожелезнение горизонта.

Оглеение почв разной текстуры

Имеются принципиальные различия химических свойств оглеенных горизонтов почв разной текстуры. В (су)глинистых почвах с увеличением степени увлажнения снижаются актуальная, обменная и гидролитическая кислотности (Зайдельман, 1998). Вероятно, это происходит, хотя бы отчасти, за счет редукционного растворения гидроокиси железа согласно реакции:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O.$$

В ходе растворения одной молекулы гидроокиси железа расходуется три протона, что влечет за собой соответствующее снижение кислотности почвы.

Напротив, в легких почвах с активным водообменом заболачивание сопровождается увеличением активной и потенциальной кислотности. Зайдельман (1998) объясняет это интенсивным выщелачиванием оснований и накоплением грубого гумуса. Легкие почвы отличаются низкой буферностью за счет небольшого содержания глинистых частиц и гумуса. В результате в легких почвах величина pH (и некоторые другие свойства) определяются химическим составом грунтовых вод, а не составом самой почвенной массы, как в заболоченных почвах тяжелого состава. Эти и другие различия указывают на необходимость различать заболоченные минеральные почвы разной текстуры на высоком таксономическом уровне.

Классическое оглеение свойственно почвам среднего и тяжелого гранулометрического состава. Действительно, Г.Н. Высоцкий в качестве термина «глей» взял украинское и южнорусское слово, означающее глину. Согласно Международной базе почвенных данных (Мировая коррелятивная база…, 2007, с. 203) глеесоли «отличаются средним и тяжелым гранулометрическим составом». Савич и др. (1999) подчеркивают рост дисперсности и липкости оглеенных горизонтов, что присуще почвам тяжелого гранулометрического состава. В Классификации почв России (2004) обращается внимание на тиксотропность глееземов, а при описании перегнойно-глеевых почв подчеркивается их формирование преимущественно на породах тяжелого гранулометрического состава. Распространение понятия «глей» на песчаные почвы противоречит сути глея как вязкой, глинистой, часто тиксотропной массы.

Восстановленный и обезжелезненный глей

Эти два вида оглеения необходимо четко различать. В условиях застоя влаги и плохого дренажа тяжелых почв причиной сизого цвета при заболачивании становится накопление Fe(II) преимущественно в сорбированной форме. Таким

понимал глей А.А. Роде. В частности, в примечании к перепечатанной статье Высоцкого (1962, с. 88) А.А. Роде говорит следующее: «Наиболее характерной чертой оглеения является образование вторичных глинных минералов, содержащих в себе закись железа, которая в такой форме довольно устойчива к процессам окисления. Эти минералы окрашены в зеленоватые, голубоватые, иногда даже синие тона, чем и определяют соответствующий цвет глея. Вынос железа в закисной форме часто сопутствует оглеению, но не является обязательным явлением».

Точка зрения А.А. Роде зафиксирована в статье «Глей» в Толковом словаре по почвоведению (1975): «Глей в современном понимании обозначает горизонт, измененный биохимическим восстановлением в условиях переувлажнения, наличия органического вещества и соответствующей микрофлоры. В окраске преобладает зеленоватый, голубоватый или сизый цвет» (с. 62). То же самое сказано в современном «Словнике» (Большаков и др., 2004). Как видно, ничего не говорится об обезжелезнении глея.

Редукционная форма глея фигурирует в Международной базе почвенных данных. В ней глей Gr идентифицируют на основании низкого значения показателя парциального давления водорода rH < 19, полученного для реакции редукции $Fe(OH)_3$ до Fe^{2+}. Следует обратить внимание, что редуцированный глей образуется в особых условиях, при застое влаги в депрессиях или на бессточных равнинах, куда поступает Fe с грунтовой водой. В результате почвенный профиль характеризуется не обезжелезнением, а наоборот – ожелезнением. Таковы отличительные черты редуцированного глея, содержащего Fe(II)-минералы.

Однако в промывных условиях образуется другая форма глей – обезжелезненная. Многочисленные примеры его приводит Зайдельман (1991, 1992, 1998, 2004).

Особую группу составляют песчаные почвы с признаками гидроморфизма. Их следует отделить от тяжелых, истинно глеевых, предложив для них новое название «ареноаквазем», от лат. *arena* – песок.

В России и Белоруссии переувлажнение легких почв наиболее ярко проявляется в полесьях – флювиогляциальных низменностях, почвенный покров которых формируется в условиях неглубокого залегания грунтовых вод разного химического состава: пресных, железистых или карбонатных. В профиле заболоченных легких почв часто образуется ортзандовый горизонт, под которым лежит глеевый горизонт. В профиле аллювиальных легких почв формируются плиты рудяка, содержащие до 10% Fe и больше. Под плитой расположен слой сизого оглеенного песка.

Современное определение глея

Внесем изменения в формулировку глея. Во-первых, представление о «биохимическом восстановлении» отражает уровень науки 70-х годов прошлого века. Сейчас выявлена огромная роль железоредуцирующих бактерий, о чем говорится в нашей книге. Поэтому в определение глея надо добавить биологическое восстановление. Во-вторых, необходимо выделить эффект обезжелезнения для одного из видов глея. В-третьих, следует различать характер обезжелезнения огленного горизонта: потери Fe за счет (гидр)оксидов железа или Fe(III)-содержащих слоистых силикатов. В-четвертых, следует ограничить оглеение почвами среднего и тяжелого гранулометрического состава. Дадим уточненное определение глея и процесса оглеения.

Глей обозначает горизонт среднего и тяжелого гранулометрического состава, измененный биохимическим и биологическим восстановлением в условиях переувлажнения, наличия органического вещества и соответствующей микрофлоры. В окраске преобладают холодные тона. В зависимости от характера превращений соединений железа

глей разделяется на два вида: редуцированный (Gr), включающий образование Fe(II)-соединений преимущественно при застойном режиме и обезжелезненный (Gdf) образовавшийся преимущественно при промывном режиме влажности.

Обезжелезнение протекает по-разному в зависимости от степени исходного оксидогенеза в почве. В почвах с развитым оксидогенезом глеевое обезжелезнение захватывает преимущественно (гидр)оксиды железа, что приводит к резкому изменению цвета горизонта от теплых тонов до холодных сизых тонов и повышению содержания илистых частиц за счет растворения Fe-цемента микроагрегатов. В тяжелых почвах с неразвитым оксидогенезом глеевое обезжелезнение захватывает преимущественно Fe(III)-содержащие слоистые силикаты, что мало сказывается на цвете огленного горизонта, но приводит к сокращению содержания илистых частиц.

Таким образом, мы учитываем две разновидности глея: обезжелезненного, по Высоцкому, и редуцированного, содержащего Fe(II)-соединения, по Роде. В природных условиях встречаются оба вида глея. Различение двух видов глея желательно не только для классификационных, но и для сельскохозяйственных и экологических целей, поскольку оглеение по-разному влияет на свойства почв.

Глава 2. РЕДУКЦИЯ (ГИДР)ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВАХ С РАЗВИТЫМ ОКСИДОГЕНЕЗОМ

Чтобы решать вопросы диагностики переувлажненных почв требуется обсудить ряд теоретических вопросов. Поскольку многие диагностические критерии переувлажненных почв основаны на превращениях железа, то следует рассмотреть основные вопросы химии и минералогии Fe. Среди них важнейшее место занимает редукция Fe(III), а также оксидогенез железа в переувлажненных почвах.

Рассмотрим два различных проявления переувлажнения: оглеение как редукция (гидр)оксидов железа в почвах с развитым исходным оксидогенезом и как редукция Fe(III)-силикатов, сопровождающаяся их обезжелезнением и распадом, что характерно для почв с неразвитым исходным оксидогенезом. Впрочем, деление переувлажненных почв на виды в зависимости от степени развития исходного оксидогенеза достаточно условно, так как оба вида редукции Fe(III) во многих почвах происходят одновременно. Но для удобства изложения механизмов двух видов редукции Fe(III) такое подразделение полезно.

Дело в том, что редукция Fe(III) в почвах 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 началось изучение глеегенеза Г.Н. Высоцким. Но переувлажнение приводит также к редукции Fe(III) в почвах с неразвитым оксидогенезом, где возможна редукция Fe(III) в решетке филлосиликатов. Такая редукция Fe(III) мало сказывается на морфологии почв, и ее приходится изучать другими методами.

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*. Ее величина определяется из выражения:

$$pe = E_H : \theta.$$

Значения температурного коэффициента: $\theta = 2.3\ RT : F$ приведены в монографии Кауричева и Орлова (1982). Для $T = 25$ºC и при E_H (мВ), значение $pe = E_H : 58$.

Показатель парциального давления водорода rH рассчитывают как (World reference…, 1998):

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

Спозито (1984) делит почвы по степени восстановления 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):

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O,\ lgK = 15.87,$$

$$pe = 15.87 - \lg(Fe^{2+}) - 3pH,$$
$$pe = 15.87 + 7 - 21 \approx 1.9.$$

В полном согласии с классической термодинамикой в глубоких водонасыщенных отложениях установлена строгая зональность восстановительных процессов (рис. 2). Зона редукции Fe(III) наиболее обширная и располагается по оси E_H (*pe*) ниже зоны нитрат- и Mn(IV)-редукции, но выше зон сульфат-редукции и метаногенеза (Lovley, 2001). Можно сказать, что редукция Fe(III) – основной процесс терминального (конечного) акцептора электронов в анаэробных условиях в минеральных почвах. Для болотных почв характерны процессы сульфатредукции и метаногенеза.

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. 2) области редукции нитрата и Mn(IV) объединены в одну общую.

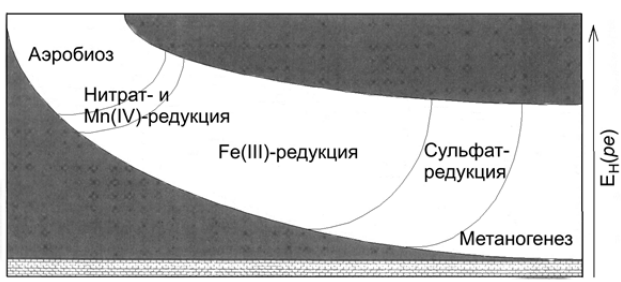

Рис. 2. Идеализированное распределение зон с разными процессами терминального акцептирования электронов в водонасыщенных отложениях (Lovley, 2001).

В то же время области редукции Mn(IV) и Fe(III) разделены в пространстве. Со своей стороны, Fe(III) ингибирует процессы сульфат-редукции и образования метана. Важнейшее отличие схемы (рис. 2) 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 изучении динамики E_H в модельных опытах с переувлажненными почвами, а также при режимных наблюдениях в поле.

В генетическом и экологическом отношениях важно отделять актуально оглеенные горизонты, где редукционные процессы развиваются в настоящее время, 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 rH в почвенном растворе. Согласно Международной базе почвенных данных, глеесоли выделятся по условию rH < 19 (World reference…, 1998). Это значение получено теоретически для реакции:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O.$$

Очевидно, условие rH < 19 пригодно только для выявления актуального глея. В сухой период, когда редукция $Fe(OH)_3$ прекращается, значения rH превышают 19. Таким путем можно оправдать рекомендацию WRB, которую подвергают критике из-за превышения $rH_{крит}$ в сизом горизонте в сухой период.

Кроме того, отличать реликовый глей можно, рассчитав количество потенциально редуцируемого Fe(III) по фомуле Ван Бодегома. Этой методике посвящена глава 5.

Участие биоты в редукции Fe(III)

В работах по оглеению почв (Зайдельман, 1998) этот процесс рассматривался долгое время как биохимический, но не биологический. Роль бактерий сводилась к сбраживанию органического вещества, которое образует определенные низкомолекулярные органические соединения, действующие на Fe(III) как редуктанты. Согласно этой устаревшей концепции, роль биоты заключается только в запуске активных

биохимических агентов. Против такой узкой трактовки роли биоты есть ряд возражений. Во-первых, роль органических редуктантов сильно зависит от pH и активизируется только в кислой среде, тогда как часто редукция Fe(III) проявляется в почвах с нейтральной реакцией. Во-вторых, открыта группа почвенных бактерий-анаэробов, способных к редукции Fe(III)-минералов (Lovley, 2001), именно с их использованием выполнены модельные исследования редукции Fe(III)-минералов. Современные микробиологические исследования убедительно доказывают важнейшую роль бактерий-редуктантов, участвующих в редукции Fe(III)-минералов.

В 80-х годах XX столетия описаны первые бактерии, способные использовать энергию от восстановления Fe(III) для поддержания роста, так называемые «диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии» (Balashova, Zavarzin, 1980; Lovley, 1987; Lovley, Phillips, 1988; Coates, Ellis et al., 1998; 1999). Эти бактерии различаются не только по своему филогенетическому положению, но и по физиологии. Например, многие из них (представители родов *Shewanella*, *Panatoea* и *Rhodoferax*) не являются строгими анаэробами и способны использовать для дыхания кислород (Lin et al., 2004). Наиболее распространенные доноры электронов – некоторые органические кислоты. Описаны диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии, способные использовать для поддержания роста реакцию окисления сахаров, сопряженную с восстановлением Fe(III). В 1998 г. из речной осадочной породы изолирована бактерия, названная *Shewanella saccharophilia*. В отличие от описанных ранее бродильных микроорганизмов эта бактерия способна окислять глюкозу до ацетата и углекислоты с восстановлением Fe(III) (Coates, Councell et al., 1998).

Среди диссимиляционных железовосстанавливающих бактерий наиболее изучены представители родов *Geobacter* и *Shewanella*, их широко используют при моделировании эн-

зиматического восстановления металлов. Большинство диссимиляционных железовосстанавливающих бактерий выделено из гидроморфных почв и водонасыщенных осадочных пород.

О роли диссимиляционных железовосстанавливающих бактерий в редукции Fe(III) можно судить по формированию тонких частиц биогенных магнетита Fe_3O_4 и сидерита $FeCO_3$ в почвах (Заварзина и др., 2003). Согласно этим данным, численность бактерий-железоредукторов в гумусовых горизонтах каштановых и черноземных почв Волгоградской области и Ставропольского края достигает 10^5 кл./г почвы. Железоредуцирующие бактерии культивировали с использованием синтезированной аморфной гидроокиси $Fe(OH)_3$. Процесс биологической редукции привел к резкому росту магнитной восприимчивости почвы с $(35–55) \cdot 10^{-8}$ до $(50000–65000) \cdot 10^{-8}$ $м^3/кг$ за счет новообразования магнетита Fe_3O_4. Образование Fe(II)-минералов (магнетита или сидерита) при моделировании биологического редуктогенеза железа доказывает значительную роль биологического фактора в развитии процесса оглеения почв.

Роль органического вещества в редукции Fe(III)

Глееобразование невозможно без участия органического вещества. При этом переувлажнение поверхностных горизонтов значительно трансформормирует органическое вещество почвы (Водяницкий, Шелоболина, 2007).

Распространено мнение (Зайдельман, 1998), что в оглеенных почвах под влиянием бактерий органическое вещество сбраживается, в результате чего образуются различные низкомолекулярные органические соединения, действующие на Fe(III) как редуктанты. Указанная концепция не отражает полностью роль органического вещества при развитии редукции. В ней не учитываются функции органического вещества как источника энергии и как электронного челнока

при переносе электрона от бактерии-железоредуктора к частице гидроксида железа.

Намеренно упрощая ситуацию, микробиологи (Lovley, 2001), изучающие биологическое восстановление (гидр)оксидов железа, подразделяют функции органического вещества только на две, но основные (рис. 3).

1. Органическое вещество как источник энергии, т.е. как поставщик электронов. В почвах мощным источником энергии являются сахара.

2. Органическое вещество как электронный челнок, переносчик электронов от Fe-редуцирующих бактерий к Fe(III). В модельных опытах в качестве электронного челнока используют антрахинон-дисульфонат (**АХДС**), который окисляется до антрагидрохинон дисульфоната (**АГДС**). В почвах роль электронного челнока выполняют гуминовые кислоты. В отличие от органического вещества первой группы электронный челнок в процессе редукции Fe(III) не расходуется.

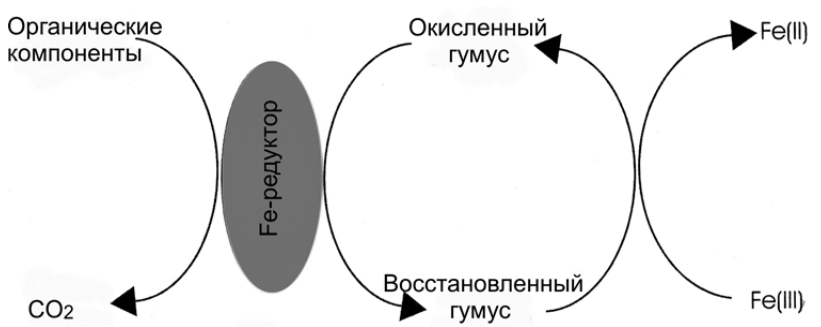

Рис. 3. Схема участия органического вещества в биологической редукции Fe(III). В левой части схемы показано окисление энергоемких органических компонентов до CO_2, обеспечивающих редукцию Fe(III) энергией. В центре изображено действие электронного челнока, передающего электрон от Fe(III)-редуцирующей бактерии к Fe(III) (Lovley, 2001).

Органическое вещество как источник энергии. Выступая в этом качестве, энергоемкие органические соединения (в частности, сахара) окисляются (в предельном случае до CO_2), что влечет потерю органического вещества в переувлажненной почве. В настоящее время накопилось достаточно данных, свидетельствующих о потере гумусовых веществ 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 почв из разных стран мира найдено, что количество полностью минерализованного углерода прямо коррелирует с содержанием редуцированного железа, коэффициент корреляции Пирсона $r = 0.64$. Следовательно, влияние редукции Fe(III) на процесс деструкции органического вещества, установленное в почвах со слабым водообменом, оказывается вполне ощутимым. Очевидно, что общий итог редукции Fe(III) – потеря части органического вещества. Так как основной процесс почвообразования – гумусонакопление, то оглеение, сопровождаемое окислением органического вещества, надо рассматривать как деградационный процесс.

В последние годы в связи с антропогенным загрязнением почв органическими поллютантами, в частности, углеводородами, активизировались исследования процессов деградации почв в аэробных и анаэробных условиях. В рамках этого проекта создана и проверена двухмерная, многофакторная модель транспорта растворимых реакционных веществ и по-

следовательного аэробного и анаэробного распада чужеродного органического вещества. Модель использовали для изучения транспортных и деградационных процессов в Бемеджи, штат Миннесота, США на месте разлива сырой нефти (Essaid et al., 1995). Модель включала биоредукцию органического вещества за счет аэробных процессов, редукции Mn и Fe и метаногенеза. В модели использованы данные по кинетике процессов распада органического вещества.

Согласно модели, за 12 лет деградировало 46% общих растворенных органических соединений. За счет аэробных процессов распалось только 40% растворенных органических соединений. На анаэробную деградацию пришлись остальные 60%, в том числе за счет редукции Mn – 5%, редукции Fe – 19% и метаногенеза – 36%. Таким образом, в ходе анаэробных процессов деградировало более половины распавшихся органических поллютантов.

Биологическая редукция Fe(III) должна сказываться не только на количестве, но и на качестве гумуса оглеенных горизонтов. В редокс отношении состав гумуса крайне неоднороден. Его компоненты различаются по степени окисленности; они выступают и как окислители, и как восстановители. Различие в энергии гуминовых и фульватных кислот значительное. Если оценивать энергию по теплоте сгорания, то в дерново-подзолистых почвах она достигает для гуминовых кислот в среднем 18, тогда как для фульвокислот – только 12 кДж/г (Орлов, 1990).

В оглеенных лесных почвах снижается отношение $C_{гк}/C_{фк}$. Оно может быть результатом потери энергии гуминовых кислот за счет редукции Fe(III). Савич и др. (1999) приводят такие результаты. В автоморфных серых лесных почвах Западной Сибири отношение $C_{гк}/C_{фк}$ достигает 1.5–2.0. Оглеение приводит с снижению гуматности гумуса. В глубинно оглеенных почвах это отношение уменьшается до 1.0, а в поверхностно оглеенных – до 0.6–0.7.

Подчеркнем важное обстоятельство. Соединения Fe(III) редуцируются только за счет активных фракций органического вещества. Низко энергетическая, плохо разложившееся торфянистая масса не способна выступать источником энергии для редукционных процессов. Вероятно, в связи с этим в пределах мерзлотно-таежной области Восточной Сибири широко распространены мерзлотные гидроморфные неглеевые почвы (Соколов, 1980). Обычно на поверхности почв имеется торфянистый слой мощностью ~10 см. Под ним располагается бурый влажный горизонт ВО с высоким содержанием гумуса 9–30%; причем гумус фульватного типа $C_{гк}/C_{фк}$ 0.6–0.7 и содержит много негидролизуемого остатка 60–70%. Наличие низко энергетического фульватного гумуса и обилие инертного негидролизуемого остатка снижает энергетическую ценность органического вещества. Переувлажненные криоземы не содержат железистых новообразований и отличаются равномерным распределением свободного железа без локального обезжелезнения и ожелезнения. Для них характерно высокое содержание свободных соединений, которое достигает 3–5% (Fe_2O_3)дит. Таким образом, процессы редукции и обезжелезнения, характерные для европейских оглеенных почв, не развиваются в переувлажненных азиатских криоземах.

Органическое вещество как электронный челнок. Важным является вопрос о характере контакта клеток бактерий с частицами (гидр)оксидов железа. Первоначально предполагали, что микроорганизмы нуждаются в прямом физическом контакте с частицей (гидр)оксида железа (Munch, Ottow, 1980; Fischer, 1988). Скорость редукции значительно увеличивается, когда микробные клетки могут свободно перемещаться. Прямой контакт между относительно крупной клеткой бактерии и поверхностью оксида представляет собой существенную часть процесса биохимической редукции. Электроны, освобождаемые в ходе метаболического окисления

органического вещества, переносятся к поверхности (гидр)оксида железа, что ведет к образованию Fe^{2+} и его отделению от поверхности минерала (Coates, Ellis et al., 1998; Lovley, 1987).

В настоящее время известно, что диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии используют различные стратегии для переноса электронов к Fe(III) (Coates et al., 1999; Luu, Ramsay, 2003). Некоторые бактерии, такие как *Shewanella spp.* и *Geothrix spp*., продуцируют комплексообразующие соединения и так называемые «электронные челноки». В качестве электронного челнока могут выступать соединения, способные участвовать в обратимых редокс реакциях. Молекула электронного челнока восстанавливается микроорганизмом, выступая в качестве терминального акцептора электронов, затем переносит электрон к (гидр)оксиду железа, восстанавливая его, и снова становится окисленной (рис. 3). Одна такая молекула может окисляться и восстанавливаться множество раз и значительно стимулировать восстановление Fe(III). Благодаря электронному челноку бактерии-редукторы не нуждаются в прямом контакте с частицей (гидр)оксида железа.

Д. Лавли и др. установили, что в качестве электронного челнока могут выступать фракции почвенного гумуса (Lovley, Blunt-Harris, 1999; Lovley et al., 1996; 1998). В качестве лабораторного аналога гумуса используют хиноны, представляющие собой важную группу гуминовых акцепторов электрона. С участием хинонов изучается как абиотический, так и биологический перенос электронов.

В опытах с бактериями *Geobacter metallireducens* (рис. 4) изучали кинетику редукции гетита αFeOOH и гематита αFe_2O_3 за счет энергии окисления ацетата до CO_2 в присутствии или отсутствии почвенного гумуса или АХДС (Lovley et al., 1998).

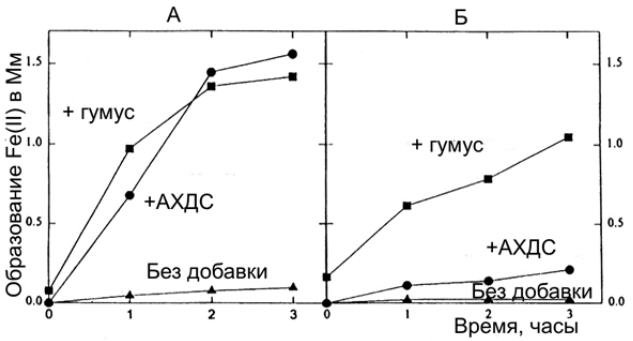

Рис. 4. Кинетика биологической редукции гетита αFeOOH (А) и гематита αFe_2O_3 (Б), выраженная через содержание Fe(II) в вытяжке 0.5 н. HCl.

Степень редукции минералов оценивали по содержанию Fe(II) в вытяжке 0.5 н. HCl. За 3 ч опыта без добавки электронных челноков редукция гетита и гематита была незначительной, но очень заметно возросла при добавлении в систему гумуса или АХДС.

Очевидно, АХДС и гуминовые кислоты обеспечивают перенос электронов к частицам (гидр)оксидов железа с одновременным окислением челнока. Функция органического вещества как электронного челнока очень важна при редукции (гидр)оксидов железа. Все железовосстанавливающие бактерии, включая *Geobacter metallireducens* и *Shewanella alga*, способны использовать гуминовые кислоты и АХДС в качестве акцептора электронов в реакции биологического окисления ацетата, лактата или водорода (Coates, Ellis et al., 1998; Lovley et al., 2004).

Восстановленные гуминовые кислоты переносят электроны к Fe(III) в результате химической реакции (Lovley et al., 1996, Lovley et al., 1998), образуя Fe(II) и регенерируя окисленную форму гуминовых кислот. Таким образом, гуминовые кислоты выступают в качестве экзогенного челнока

электронов и могут многократно переносить электроны к (гидр)оксидам железа.

Обычно в почвах органическое вещество представлено обеими группами, например, сахарами как источниками энергии и хинонами как электронным челноком. Но нехватка одной из групп способна затормозить редукцию Fe(III).

В противоположность оглеению, другое крайнее проявление гидроморфизма – торфообразование – можно рассматривать как процесс накопления органического вещества в гидроморфных условиях при недостатке акцепторов электронов, в частности, при дефиците Fe(III), а также при недостатке электронных челноков, когда скорость накопления низкореакционной органической массы превышает скорость ее биохимического распада.

Потеря (гидр)оксидов Fe в обезжелезненном глее

Именно обезжелезненный глей был впервые описан Г.Н. Высоцким (1962). В статье «Глей» он определил глееген 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 характерна для почв с исходно развитым оксидогенезом железа.

Зайдельман (1992) дает близкую характеристику: «… 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 деферритизированного глея дадим особый индекс Gdf.

В Международной базе почвенных данных (World reference…, 1998) обезжелезненный глей не выделен. В этом документе зафиксирован редуктоморфный глей, для которого дано критическое значение rH = 19. Этот критерий не пригоден для обезжелезненного глея, так как значительная часть Fe(II) вынесена из горизонта.

Образование обезжелезненного глея наиболее типично для промывного режима влажности. Об этом говорят модельные опыты Зайдельмана (1992), в ходе которых отмечена значительная потеря свободного Fe (наряду с преобладанием потери силикатного Fe) при промывном режиме, который способствует выносу Fe(II) как продукта реакции и развитию редукции все новых Fe(III)-содержащих частиц.

Растворение (гидр)оксидов железа по-разному развивается в почвах на бескарбонатных и карбонатных породах. Это убедительно показано в модельном опыте Зайдельмана (1992) с двумя суглинками: лёссовидном бескарбонатном и моренном карбонатным. Разница в скорости оглеения была значительной. Лёссовидный бескарбонатный суглинок приобрел первые морфологические признаки глея уже через 2–3 месяца, а через 6–8 месяцев в поверхностном слое 0.5–2.5 см сформировался сплошной лентообразный слой редуцированного глея. Напротив, в карбонатной морене только через 2–3 года вся масса изменила свою окраску с ярко-красного на коричнево-бурый цвет, по основному фону которого появились мелкие сизые пятна глея (Зайдельман, 1992). В полевых условиях признаки глееобразования в переувлажненных почвах на карбонатных породах ослаблены, а при высокой концентрации карбонатов могут отсутствовать вовсе. Причин тому несколько. Во-первых, в карбонатных почвах сохраняются крупные литогенные частицы (гидр)оксидов железа, которые плохо поддаются редукционному растворению. Во-

вторых, нейтральная среда карбонатных почв снижает эффективность химических редуктантов, которая достигает максимума в кислой обстановке (Водяницкий, 2006).

Обезжелезненный глей, как видно из определения (Высоцкий, 1962), отличается потерей преимущественно несиликатного железа. В результате в профиле переувлажненной почвы отмечается минимум свободного Fe. Так, четкая последовательность потери свободного Fe_2O_3 обнаружена в хроноряду польдеров, используемых под рис в почвах на однородных материнских породах в Японии (Breeman, 1988). Эти почвы подвержены оглеению за счет сезонного колебания влажности, причем редукция Fe(III) развивается в поверхностном слое почвы. Как видно из рис. 5, за 300 лет потери свободного Fe в верхней толще 0–20 см возрастали строго последовательно. Это один из примеров, где потери свободного Fe отражают обезжелезнение оглеенной почвы.

Но на многих объектах использовать потерю свободного железа в качестве количественного показателя оглеения не удается, хотя такие попытки предпринимаются. Например, предложен показатель «степень оглеения», основанный на снижении содержания свободного железа в илистой фракции огленного 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 величиной 0. Такие странные результаты объяс-

няются неучетом 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 однородном материале.

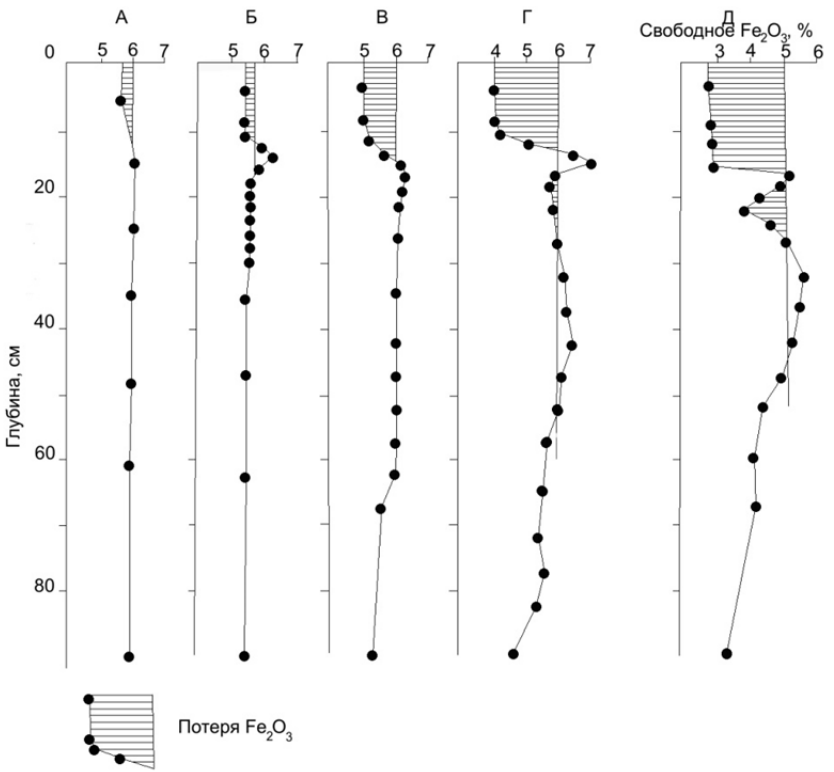

Рис. 5. Профильное распределение свободного $(Fe_2O_3)_{дит}$ в хронояду (А – 8 лет; Б – 43 года; В – 130 лет; Г – 240 лет; Д – 300 лет) рисовых почв Японии (Breeman, 1988).

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 железоредуциру-

ющих бактерий, то неудивительно обезжелезнение некоторых глинистых минералов. Потеря (гидр)оксидов железа представляет собой хотя и морфологически самое яркое, но не исчерпывающее следствие редукции Fe(III) в оглеенных горизонтах.

Глава 3. ОГЛЕЕНИЕ КАК РЕДУКЦИЯ Fe(III)-ФИЛЛОСИЛИКАТОВ В ПОЧВАХ С НЕРАЗВИТЫМ ОКСИДОГЕНЕЗОМ

Хорошо изучен классический 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., 2008). Здесь основная доля железа сконцентрирована в решетке слоистых силикатов, и редукция Fe ведет к трансформации этих минералов. В результате происходит либо обезжелезнение частиц силикатов, либо их редукционный распад. Обезжелезнение силикатов сопровождается незначительным изменением цвета глинистой массы и приобретением ею сизых, голубых тонов. А их распад – явлением не свойственным классическому оглеению: гранулометрический состав глея не утяжеляется, а наоборот, облегчается.

Таким образом, при изучении редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов важно установить судьбу слоистых силикатов. В первом приближении прогнозировать развитие того или иного сценария можно, исходя из степени ожелезнения 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, в результате редукции полностью растворяются, если у частиц высокая дисперсность и разупорядоченность (Водяницкий, 2003). Минералы со средней концентрацией Fe(III), включая сильноожелезненные слоистые силикаты с содержанием Fe(III) 4–58%, сначала теряют железо и другие элементы, а затем растворяются. В слоистых силикатах с содержанием Fe(III) <4% ре-

дукция носит обычно твердофазный характер, и их частицы сохраняются, несмотря на восстановительные условия. Это градация приблизительная, но в целом, данная зависимость соблюдается.

Второе, что сильно влияет на разрушение глинистых железосодержащих слоистых силикатов, 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 прочны связи в тетраэдрах между ионами Si и O. Связи Al–O в тетраэдрах менее прочны, поэтому в условиях, обеспечивающих миграцию, Al преимущественно по сравнению с Si переходит в раствор, а остаточный Si накапливается 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).

Глинистые минералы разрушаются последовательно в согласии с их термодинамической устойчивостью, 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 в модельных опытах микробиологами. Рассмотрим их результаты.

Особенности редукции Fe(III)-филлосиликатов

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

Наиболее заметно редукция Fe(III) в составе филлосиликатов проявляется при промывном режиме. Особенно ощутим вклад редукции Fe(III)-филлосиликатов в легких почвах, где отношение восстановителя – органического вещества – к Fe(III)-филлосиликатам достигает максимума. Очевидно, что редукция Fe(III)-филлосиликатов вместо (гидр)оксидов железа доминирует в почвах со слабо развитым оксидогенезом.

Изучают как химическую, так и биологическую редукцию Fe(III)-филлосиликатов.

В одном из опытов смектиты химически редуцировали путем обработки буферным раствором смеси цитрата и бикарбоната Na и восстановителем – дитионитом Na при температуре 70°C в инертной атмосфере реактора (Fialips et al., 2002). В зависимости от времени редукции от 10 до 240 мин получены четыре разных отношения Fe(II) : [Fe(II) + + Fe(III)] от 0.2 до 1.0. Благодаря восстановительной среде в реакторе предотвращается окисление Fe(II). Часть этих восстановленных образцов была реокислена путем пропуска газа O_2 через глинистую суспензию при температуре 70°C в течение 8–12 ч.

После редукции Fe^{3+} существенно изменялся цвет смектитов. По мере увеличения длительности редукции (т.е. по мере роста доли Fe^{2+}) 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 Fe^{3+}, 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 реокисленного смектита по сравнению с цветом исходного образца, но после длительной (240 мин) редукции реокисленной смектит изменился и стал бурым. Это объясняется разрушением структуры кристаллов смектита в ходе редукции: бурый цвет отражает формирование тонких частиц гидроксидов железа в ходе реокисления. Другими словами, в ходе редукции–реокисления произошло высвобождение части Fe из структуры глинистого кристалла и последующий оксидогенез.

Данные лабораторные опыты согласуются с полевыми наблюдениями Э.А. Корнблюма (1978), отметившего изменение оливкового летнего цвета пойменных глинистых почв поймы Ахтубы после зимнего окисления на бурый. Характерно, что он это явление объяснял так же, как позже объяснили минералоги и микробиологи (Fialips et al., 2002).

Микробная редукция структурного Fe(III) в глинистых минералах исследована во многих лабораториях (Kostka et al., 1996, 1999; Lovley, 2001; Lovley, Blunt-Harris, 1999; Lovley et al., 1998). В основном опыты ставили с бактериями видов *Geobacter* и *Shewanella*.

Таким образом, к известным механизмам кислотного гидролиза филлосиликатов, а также к комплексообразованию при участии сильных комплексонов (Соколова и др., 2005) можно прибавить и биологическую редукцию структурного Fe(III), если она необратима и приводит к распаду слоистых силикатов.

Изучение микробной редукции Fe(III) в 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 почв, что влияет на их

сельскохозяйственные и экологические свойства. Во-вторых, в результате редукционного обезжелезнения и распада филлосиликатов образуются новые, модифицированные биогенные минералы, которые можно использовать для отличия гидроморфных почв. В-третьих, эти исследования позволяют уточнить биогеохимический цикл Fe при редукционном метаморфизме Fe(III)-филлосиликатов.

Изменение окислительного статуса структурного Fe при сохранении частиц филлосиликатов влияет на многие физико-химические свойства почв, важные для их сельскохозяйственного использования. Химическая редукция структурного Fe(III) влияет на набухание (Gates et al., 1998; Stucki, Low et al., 1984), емкость катионного обмена (Khaled, Stucki, 1991; Stucki et al., 1984), удельную поверхность (Lear, Stucki, 1987; 1990).

Рассмотрим опыты со слабоожелезненной фракцией 0.5–2 мкм монтмориллонита Уптон, содержащим 2.9% $Fe_{вал}$ (Kostka et al., 1999). Редукция структурного Fe(III) приводит к изменению физических свойств смектита. Давление набухания в бактериально редуцированном минерале снизилось на 40% по сравнению с исходными и реокисленными образцами (рис. 6). Снижение набухания согласуется с уменьшением удельной поверхности за счет изменения заряда минералов. Удельная поверхность уменьшилась на 366 $м^2/г$ (46%), а емкость катионного обмена возросла с 0.85 до 0.98 мг-экв/г. Все показатели у реокисленных образцов приблизились к таковым для исходных, хотя и не достигли исходного уровня, что говорит о необратимости эффектов редукции.

Обезжелезнение и распад смектитов

С точки зрения судьбы переувлажненных почв наиболее важным следствием редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов является их обезжелезнение и распад. Последнее явление сопровождается уменьшением содержания илистых частиц в переувлажненном горизонте. Рассмотрим механизмы редукционного обезжелезнения и последующего распада смектитов.

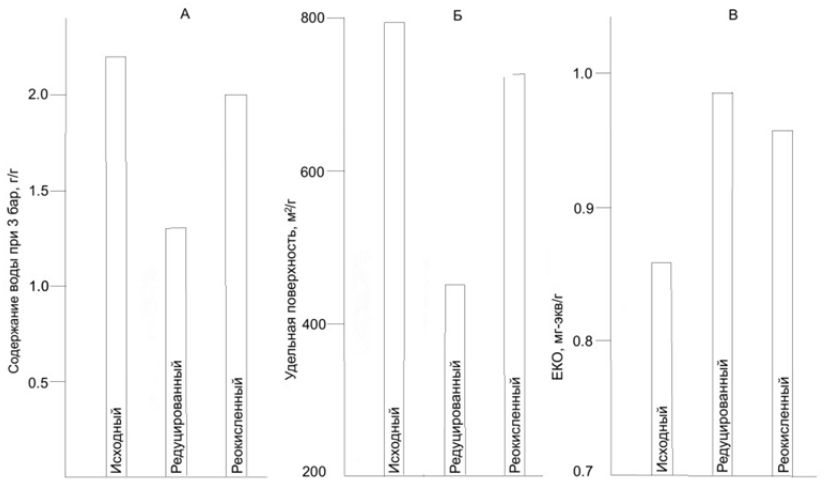

Рис. 6. Влияние редукции бактериями *Shewanella* на набухаемость (А), удельную поверхность (Б) и емкость катионного обмена (В) смектита Уптон (Kostka, Wu et al., 1999).

В биологическом опыте изучали фракцию 0.5–2 мкм ожелезненного смектита SWa-1 (19.8% Fe вал) с внесением электронного челнока АХДС и лактата в дозе 20 нМ/л как донора электронов (Dong, Kostka, Kim, 2003). Эксперимент шел 2 месяца. Контроль включал убитые теплом клетки бактерий *Shewanella* вместо живых. 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. Изучали инкубацию в лог-фазе роста клеток бактерий, которые вносили в небольшом количестве ~$1 \cdot 10^5$ кл./мл.

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. Видно, что внесение в систему электронного челнока АХДС значительно ускорило редукцию Fe(III) в решетке смектита и увеличило рост клеток (рис. 7). Не было редукции Fe(III) в вариантах с мертвыми клетками бактерий или без внесения органического вещества.

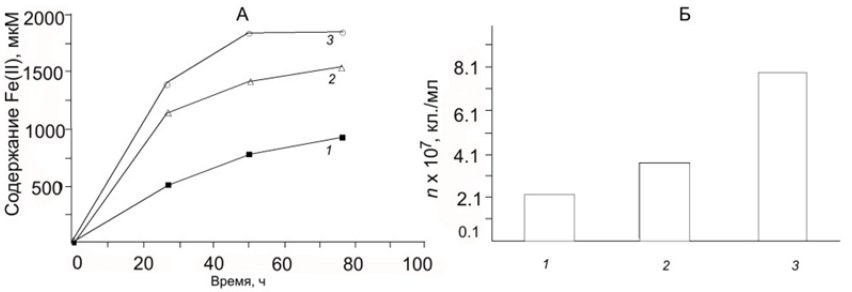

Рис. 7. Влияние электронного челнока АХДС на редукцию Fe(III) в смектите: А – увеличение содержания Fe(II), экстрагируемого 0.5 н. HCl, со временем инкубации в ростовом опыте; Б – количество клеток бактерий *Shewanella* в закрытом реакторе через 77 ч опыта: без АХДС (*1*), 0.1 мМ АХДС (*2*); 1 мМ АХДС (*3*) (Dong, Koska, Kim, 2003).

Произошли определенные превращения смектитов, вероятно, через фазу растворения (Dong, Kostka, Kim, 2003). Отмечены изменения в химическом составе и морфологии смектитов. Биогенный реосажденный смектит оказался богаче исходного по содержанию Ca, K и Na, которые поступают из культуральной среды бактерий. Дополнительные катионы необходимы для компенсации отрицательного заряда, образующегося в результате редукции Fe(III) до Fe(II) в октаэдрических слоях смектита. Как следует из идеальной формулы смектита, сумма октаэдрических катионов (Fe + Al + Mg) в исходном смектите равнялась 4 на 12 тетраэдрических и октаэдрических катионов. Но она оказалась значительно ниже 4 в некоторых частицах биогенного смектита и обратно коррелировала с содержанием Si. В новых частицах содержание Si превышало 8 – обычное значение для стехиометрической формулы смектита. Образующийся избыток Si представляет собой важный результат редукционного распада смектита. Под электронным микроскопом видны две фазы: биогенный новообразованный смектит, а также тонкодисперсные частицы, обогащенные Si. Чистая Si не

дает рефлексов. Зерна аморфного биогенного кремнезема составляли нескольких сотен нанометров.

Новообразование смектита с иной морфологией, структурой и составом доказывает, что ожелезненный смектит сначала растворяется, а затем новообразованное Fe(II) переходит в состав биогенного вивианита (Dong, Kostka, Kim, 2003). В пользу механизма дефферитизации и растворения ожелезненного смектита говорит выявление биогенного вивианита и аморфного кремния. Появление новых минералов сопровождается снижением количества илистых частиц за счет растворения слоистых силикатов. Такова ситуация в закрытой системе реактора.

В открытой системе обезжелезнение и растворение смектитов сопровождается выносом Fe (а не образованием вивианита), как это имеет место в минеральных гидроморфных почвах с активным водообменом.

Кроме лабораторных опытов, есть исследования, выполненные на природных почвах. В тропиках и субтропиках к переменно редуцируемым почвах относятся рисовники. Сейчас они занимают в мире ~13 млн. га. В период затопления Fe является основным неорганическим акцептором электронов.

Интересные исследования проведены 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. Химические и мессбауэровские исследования показали, что за это время общее содержание Fe в почве уменьшилось на 4.9–5.6%. Также в глинистых минералах содержание Fe сократилось с 4.5 до 4.0%, а отдельно 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

Редукционное превращение нонтронитов в значительной степени зависит от количества Fe^{3+} и его положения в решетке.

Редукция нонтронитов, содержащих тетраэдрическое Fe^{3+}. Сейчас установлено, что железо может распределяться случайно или образуя кластеры в октаэдрическом слое, последнее характерно для сильноожелезненных смектитов. При измерении магнитной восприимчивости (Schuette et al., 2000) окисленного и редуцированного слабоожелезненного монтмориллонита Уптон ($Fe_{вал}$ = 3%) обнаружен только парамагнитный порядок, т.е. большое расстояние между ионами железа и отсутствие взаимодействия между ними. Напротив, в ожелезненных 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+} (Бабанин и др., 1995; Rozenson, Heller-Kallai, 1977; Russel et al., 1979).

Гораздо меньше известно о содержании, химизме и поведении тетраэдрического Fe в смектитах. Ранее существование тетраэдрического Fe отрицалось минералогами (Горбунов, 1974).

В настоящее время содержание тетраэдрического Fe^{3+} определяют с применением мессбауэровской спектроскопии. В качестве диагностического критерия используют маленькое плечо на низкоэнергетической стороне главного центрального пика в диоктаэдрических высокозарядных Fe-смектитах (Luca, Cardile 1989). Оно образуется при насыщении смектита таким катионом, как Ca^{2+}, с последующей дегидратацией при температуре 300°C, чтобы произошло взаи-

модействие между межслоевым катионом и тетраэдрическим Fe. Наиболее эффективным методом идентификации положения Fe в структуре филлосиликатов признан анализ рентгеновских спектров вблизи края поглощения XANES-спектроскопия (Dyar et al., 2001, 2002).

Гейтес и др. (Gates et al., 2002) определили содержание тетраэдрического Fe^{3+} в одиннадцати 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 8.2% от валового, т.е. может быть признано весьма значительным. Будем условно различать группы нонтронитов по этому признаку: нонтронит без Fe-тетраэдров при <5% и нонтронит с Fe-тетраэдрами при >5%.

Масштабы микробной редукции нонтронитов. При изучении этого вопроса использовали два вида нонтронитов, представляющих фракцию 0.02–0.5 мкм. Нонтронит NAu-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 считать его нонтронитом без Fe-тетраэдров. Нонтронит NAu-2 содержит 23% общего Fe, оно не все сосредоточено в октаэдрических слоях (92%), а включает заметное количество (8%) тетраэдрического Fe(III). Будем считать его нонтронитом с Fe-тетраэдрами (Jaisi et al., 2005).

Для микробной редукции использовали бактерии группы *Shewanella*. Изучали также действие синтетического электронного челнока АХДС. Масштабы и скорость биоредукции очень различались у двух нонтронитов при одинаковой концентрации глины в суспензии (5 мг/мл) и в присутствии электронного челнока АХДС. 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 развитие биоредукции за длительный период времени и продолжалась более 6 месяцев (рис. 8). В присутствии АХДС редукция достигала своего предела через 37 сут для нонтронита без Fe-тетраэдров и за 14 сут для нонтронита с Fe-тетраэдрами. Масштабы редукции нонтронита с Fe-тетраэдрами были значительно выше, чем без них (Jaisi et al., 2005). После длительной биоредуции нонтронита с Fe-тетраэдрами определяли содержание ионов в водном растворе. Содержание Fe(II) было незначительным, а Si – значительным. В результате 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 Fe(III) в цис-октаэдрах нонтронита редуцировалось незначительно. Толщина кристаллов этого нонтронита осталась той же, не отмечены изменения и крупности частиц.

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, и изменился характер распределения крупности частиц от логнормального к ассимптотическому. В ожелезненном нонтроните биоредукция шла за счет тетраэдрического Fe(III) и транс-октаэдрического Fe(III). Предпочтительная редукция и растворение Fe(III) в тетраэдрах обосновываются с кристаллохимической точки зрения. Так как ионный радиус Fe(II) слишком велик для вхождения в тетраэдры, то редук-

ция Fe(III) до Fe(II) приводит к неустойчивости тетраэдрического слоя и распаду структуры минерала.

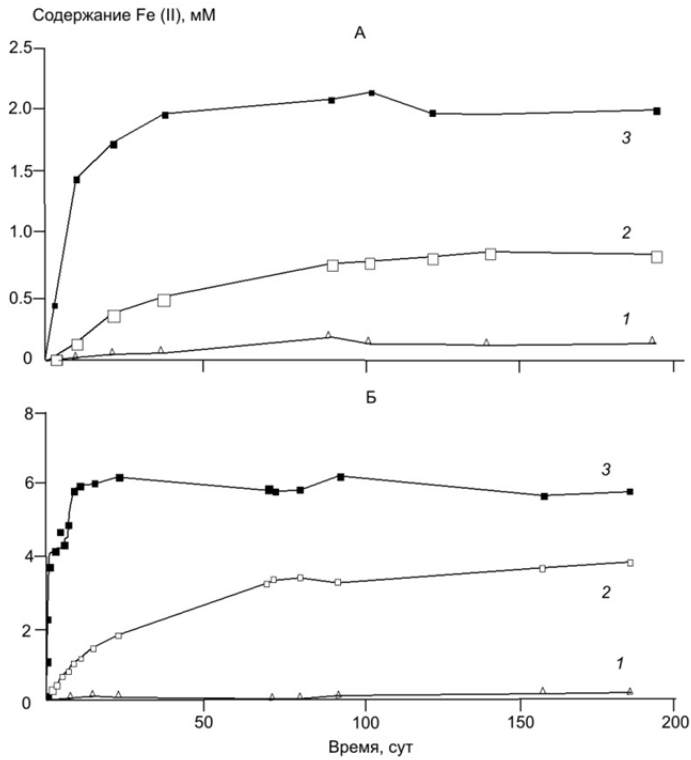

Рис. 8. Влияние электронного челнока АХДС на редукцию Fe(III) в нонтронитах: А – увеличение содержания Fe(II), экстрагируемого 0.5 н. HCl, со временем инкубации нонтронита NAu-1 без Fe-тетраэдров; Б – увеличение содержания Fe(II), экстрагируемого 0.5 н. HCl, со временем инкубации нонтронита NAu-2 с Fe-тетраэдрами: *1* – без АХДС; *2* – 0.1 мМ АХДС; *3* – 1мМ АХДС (Jaisi et al., 2005).

Для изучения редукции Fe и распада нонтронита поставлены дополнительные опыты. В одном из них краткосрочная инкубация от 4 ч до 7 сут как с живыми, так и с мертвыми бактери-

ями, привела к образованию глинистых минералов гораздо менее окристаллизованных (с диффузными кольцами на микрофракционной картине), чем исходный нонтронит NAu-1, содержащий 21.1% Fe (O'Reilly 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 участвует в образовании твердой фазы в виде Fe(II)-минералов (сидерита) и в виде сорбированных частиц Fe(II) на клеточных полимерах, и на бактериальных клетках. Как видно, редукционный метаморфизм нонтронитов проявился не только в обезжелезнении, но и в обескремнивании.

Особый интерес представляют аморфные глобулы Si, образовавшиеся на поверхностях клеточных полимеров и бактериальных клеток как на матрице. Если экстраполировать результаты лабораторного моделирования на почвы, то можно предположить образование аморфной биогенной Si-фазы по полимерной матрице в глинистых смектитовых почвах.

Но в легких почвах возможен другой результат биогенной деструкции Fe-смектитов. В легких почвах и осадках при обилии кварца SiO_2 как минералообразующей матрицы выявлен другой новообразованный биогенный Si-минерал: термодинамически нестабильный тридимит βSiO_2 (Shelo-bolina et al., 2004). Он образовался за счет растворения Fe-смектита в водонасыщенных осадках, загрязненных пролившейся нефтью, шт. Миннисота, США. Загрязнение осадка органическим поллютантом резко усилило развитие восстановительных процессов. Образование тридимита указывает на редукционное обескремнивание исходных Fe-силикатов.

Наконец, приведем еще одно доказательство разупорядочения Fe-слоистых силикатов в оглеенных горизонтах. Речь

идет о вытяжке Тамма, способной помимо Fe, извлекать Si и Al из слабоупорядоченных силикатов (Келлерман, Цюрупа, 1965). В результате модельных опытов по оглеению (Зайдельман, 1992) установлено, что содержание Si в опытных вариантах превышало контрольное значение в 2–3 раза и выше, что говорит о слабой упорядоченности слоистых силикатов после оглеения.

Аналогичный эффект выявлен и в природных условиях. В поверхностно-глеевой суглинистой почве, образовавшейся в кустарниковой тундре (район г. Воркута), оглеенный горизонт характеризуется чередованием ржавых и сизых пятен (Слобода, 1980). При этом реактив Тамма из сизого морфона извлекает Al в 2.7 раза больше, чем из ожелезненного, что свидетельствует о слабой окристаллизованности слоистых силикатов в восстановленной части горизонта.

Обезжелезнение и распад иллитов

Степень ожелезненности, по-видимому, является важнейшим фактором, определяющим судьбу редуцированного иллита: твердофазную редукцию Fe(III) при сохранении частиц или их обезжелезнение и 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 остается прежним. 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, и ее значение существенно для почв с низким содержанием силикатного железа. В целом, редукция структурного Fe(III) слабоожелезненных филлосиликатов мало влияет на свойства глеевой толщи.

Редукция и распад сильнооожелезненного иллита. В работе (Dong, Kukkadapu et al., 2003) использовали сильнооожелезненный (9.1% Fe) иллит в составе фракции <0.2 мкм, выделенный из песчаника. Кроме того, в составе илистой фракции содержалась небольшая примесь гетита αFeOOH. Биологическая редукция Fe(III) велась 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 частично сохранились гетит и иллит. Внесение в систему электронного челнока АХДС в дозе 0.1 мМ сильно 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 благодаря биоредукции исказилась форма, изменился характер микродифракционных картин. Часть исходных иглоподобных кристаллов иллита трансформировалась в пластинки. При микродифракция отмечено, что частицы иллита, контактирующие с бактериальной клеткой, аморфизуются, тогда как вне клетки иллитовые частицы остаются кристаллическими.

Механизм биологической трансформации иллита включает редукционное растворение и последующее реосаждение иллита (Dong, Kukkadapu et al., 2003). Для растворения кристаллов иллита достаточно двух суток. Следовательно, возможно частичное растворение иллита за время опыта, особенно при подкислении среды. В почвах кислая среда может возникать в микропорах за счет бактериальной активности и за счет кислых функциональных групп, например, полисахаридов.

Превращение Fe(III)-филлосиликатов в переувлаженных почвах

Лабораторные опыты, описанные выше, показывают, что механизм редукции Fe(III), т.е. твердофазный или путем растворения, зависит от ожелезненности филлосиликата: с увеличением содержания Fe вероятность растворения глинистого минерала возрастает. Выяснение типа механизма важно потому что при растворении глины все поллютанты, ассоциированные с ней, высвободятся 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 почти не меняется. За счет биологической редукции в период повышения влажности, а также под влиянием сильных органических комплексонов и за счет высокой кислотности почв Fe-филлосиликаты разрушаются.

Обратимся к гидроморфным почвам, содержащим Fe-филлосиликаты. Фазу растворения Fe-филлосиликатов выделить в почвах трудно. В большинстве почв доля (гидр)оксидов железа велика, она выше, чем в материнской породе, а доля силикатного Fe – ниже (Водяницкий, 2003; Murad, Fischer 1988; Schwertmann, 1988).

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. Поэтому будем пользоваться индексом выветривания минералов с размерами <2 мкм, составленным Джексоном (Боул и др., 1977). В этом ряду первое место занимают неустойивые соли (гипс, галит). Fe-содержащие слоистые силикаты по устойчивости занимают 7–10 места. (Гидр)оксиды железа (гематит и гетит) рассматриваются как более устойчивые и занимают 12 место.

Железоредуцирующие бактерии в первую очередь восстанавливают такие разупорядоченные гидроксиды, как ферригидрит и рентгеноаморфная гидроокись железа $Fe(OH)_3$. Их положение в ряду Джексона не определено, но, вероятно, близко к положению Fe-смектитов. В то же время опыты доказывают факт редукции гематита – минерала более устойчивого, чем Fe(III)-содержащие слоистые силикаты. 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 переувлажненной почве можно ожидать потери как свободного, так и силикатного Fe(III). Модельные опыты это подтверждают.

Рассмотрим подробно показательный опыт Зайдельмана (1992) по оглеению двух видов суглинка и песка. Приведем результаты этих модельных опытов, дополнив их несколькими критериями (таблица 1).

Прежде всего, надо подсчитать количество железа в составе силикатов. Его определяем из разницы (Fe_2O_3)сил = = (Fe_2O_3)вал – (Fe_2O_3)дит, допуская в первом приближении, что дитионит-цитрат-бикарбонат не растворяет Fe(II)-минералы. Кроме того, подсчитывали уменьшение количества разных форм Fe(III) в опытах. Снижение количества Fe(III) в составе (гидр)оксидов железа $\Delta(Fe_2O_3)$дит (%) определяли из разницы:

$$\Delta(Fe_2O_3)\text{дит} = (Fe_2O_3)\text{дит}_{\text{контр}} - (Fe_2O_3)\text{дит}_{\text{опыт}},$$

а в силикатах $\Delta(Fe_2O_3)$сил (%):

$$\Delta(Fe_2O_3)\text{сил} = (Fe_2O_3)\text{сил}_{\text{контр}} - (Fe_2O_3)\text{сил}_{\text{опыт}}.$$

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

Таблица 1. Содержание разных форм железа и илистых частиц в образцах лёссовидного и моренного суглинков и песка в условиях модельного переувлажнения при застойном и промывном

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

Видно, что во всех вариантах оглеения происходит потеря как свободного ($\Delta(Fe_2O_3)$дит > 0), так и силикатного железа ($\Delta(Fe_2O_3)$сил > 0). Но размеры этих потерь не одинаковы в разных вариантах. Только при застойном режиме влажности у лёссовидного бескарбонатного суглинка потери свободного железа больше, чем силикатного (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 различия при промывном режиме опыта с лёссовидным бескарбонатным суглинком и флювиогляциальным песком. Это явление мы объясняем преимущественным распадом слоистых силикатов. Зайдельман (1992) связывает снижение содержания илистых частиц в опыте при промывном режиме с лёссовидным суглинком с лессиважем илистой фракции (уменьшение ее содержания составило 8%). Однако убедительных доказательств в пользу лессиважа не представлено. Обогащение 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 Зайдельмана за два года за счет оглеения произошли видимые изменения в морфологии пород. Лессиваж илистой фракции, относится к среднескоростным процессам 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 другому вопросу – о связи силикатного обезжелезнения с редукционным распадом глинистых минералов. Опыт Зайдельмана позволяет проанализировать эту связь,

поскольку определен гранулометрический состав пород. В табл. 1 внесено два столбца: содержание илистых частиц менее 1 мкм и приращение количества ила ΔИл в результате моделирования переувлажнения. Оказалось, что приращение содержания илистых частиц может быть как положительным, так и отрицательным. В трех вариантах отмечается снижение содержания илистых частиц, вероятно, за счет редукционного распада слоистых силикатов. Распад кристаллической решетки 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 трех вариантах содержание илистых частиц увеличилось за счет распада Fe-цемента микроагрегатов.

Построим зависимость приращения количества илистых частиц от размеров потери силикатного железа $\Delta(Fe_2O_3)$ (рис. 9).

Как видно, для трех пород выявлена обратная зависимость: увеличение потерь силикатного железа влечет за собой снижение содержания илистых частиц. Эта обратная связь отчетливо выражена для суглинков и слабо – для песка, где содержание илистых частиц ничтожно. Эта обратная связь, вероятно, обусловлена распадом илистых частиц за счет потери силикатного железа при оглеении в условиях промывного режима в опыте. Но в природных условиях у глинистых почв чаще всего проявляется утяжеление состава оглеенных горизонтов за счет разрушения Fe-цемента, высвобождающего слоистые силикаты. Утяжеление достигает 12% в оглеенных почвах на пермской карбонатной глине по сравнению с породой. В почвах, где роль Fe-цемента ниже, меньше и приращение содержания ила (2%), как это имеет место в оглеенных горизонтах почв на кислой моренной глине или лёссовидной глине (Зайдельман, 1991). Таким образом, только детальное рассмотрение позволило выявить реакцию силикатного железа на процесс оглеения материнских пород.

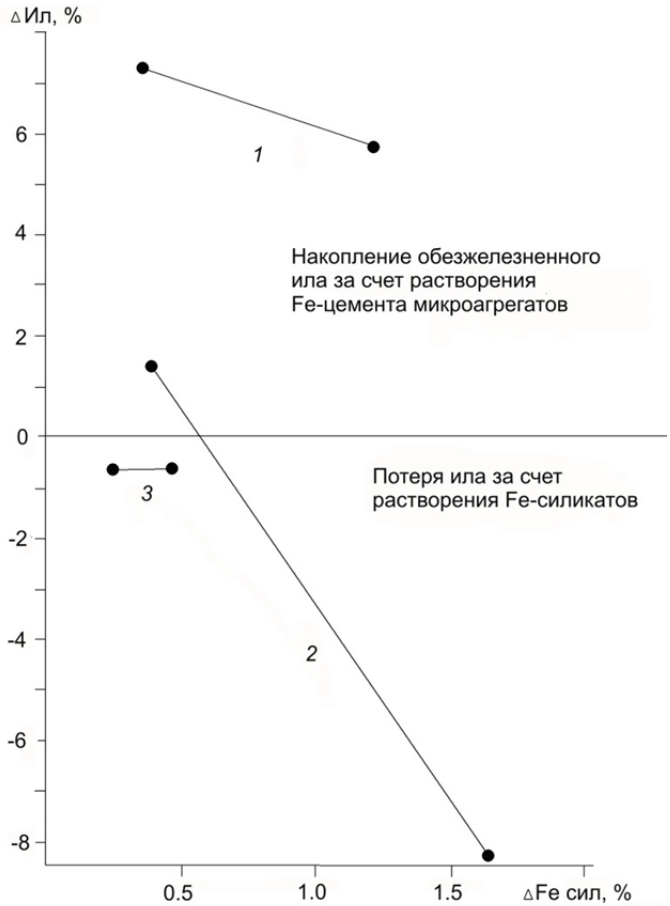

Рис. 9. Зависимость приращения содержания илистых частиц (ΔИл) от потери силикатного железа (ΔFe сил) в результате оглеения моренного (*1*) и лёссовидного (*2*) суглинков и песка (*3*). Исходные данные Зайдельмана (1992).

В отличие от редукции (гидр)оксидов железа, редукционный распад слоистых силикатов сопровождается явлениями, не свойственными оглеению. Как уже отмечалось, вместо утяжеления гранулометрического состава (как при классиче-

ском 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 снижается содержание илистых частиц по сравнению с породой с 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 (Тверская область).

Изучали профили подзолистых почв разной степени гидроморфизма (Регуляторная роль…, 2002; Соколова и др., 2004). Светлые морфоны горизонтов $A2_{ih}$ и $A2_{бел}$ в торфянисто-подзолисто-глееватой почве по сравнению с палевыми и охристыми морфонами подзолистой почвы содержат значительно меньше хлоритизированных структур и больше лабильных компонентов. Указанные различия в минералогии связаны с тем, что светлые морфоны, развивающиеся в условиях пониженного редокс потенциала, имеют более кислую реакцию (pH водный 4.2–4.4) и богаче наиболее агрессивными органическими кислотами, чем палевые и охристые, что способствует трансформации слюд и илитов.

Протонирование и комплексообразование являются универсальными факторами, влияющими на все слоистые силикаты. Влияние редукции ощутимо только для глинистых минералов, обогащенных Fe(III), и тогда вклад биогенной редукции в растворение минералов может быть решающим (особенно в нейтральной среде). Это убедительно показано на примере (гидр)оксидов железа (Водяницкий, 2006). Вклад агентов в растворение отвечает ряду: химическая редукция >

комплексообразование > протонирование. Влияние биоты не меняет последовательности, а только усиливает отрыв редукции от остальных факторов.

Процесс восстановления структурного Fe(III) минералогически и химически отличается от классического оглеения и требует особого наименования и индексации диагностического горизонта. Седовательно, новая разновидность оглеения выражается в редукционном метаморфизме Fe(III)-филлосиликатов, который можно кратко обозначить как «силикатообезжелезнение». Соответствующему горизонту дадим индекс Gsdf.

Глава 4. ОКСИДОГЕНЕЗ Fe В ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ПОЧВАХ

Явление оксидогенеза в переувлажненных почвах как будто противостоит самой сути редуктоморфного процесса. Действительно, (гидр)оксиды железа в глеесолях отрицаются в проекте WRB, так как противоречат их сизому цвету. Но факты говорят о том, что (гидр)оксиды железа сохраняются под прикрытием Fe(II)-соединений (Roden, Zachara, 1996). Более того, в период увеличения величины E_H (гидр)оксиды железа даже синтезируются из Fe(II), образуя окисленный глей Gox. Образование Fe-гидроксидов характерно не только для автоморфной почвы, но и гидроморфной, где они появляются в периоды усиления аэрации.

При рассмотрении основных элементарных почвообразующих процессов Козловский (2003) связывает их в пары: гумусонакопление–дегумификация, засолени–рассоление, уплотнение–разуплотнение и оглеение–окисление. Такое объединение учитывает обратимый, часто сезонный характер почвенных явлений. Исходя из этого, при диагностике переувлажненных минеральных почв два взаимосвязанных процесса следует рассматривать как части единого целого. Поэтому данная глава посвящена оксидогенезу железа – процессу, который имеет свою специфику в переувлажненных почвах.

Рассмотрим механизмы синетеза Fe(III)-минералов в переувлажненных почвах. Нами составлена схема (рис. 10) образования гидроксидов железа из Fe(II). Их формирование в гидроморфных почвах рассматривается как сложный процесс, состоящий из нескольких стадий, включающих химическое и биологическое окисление Fe(II), гидролиз, комплексообразование и дегидратацию.

Общий путь синтеза минералов железа в гидроморфных почвах на рис. 10 представлен идущим через окисление или гидролиз Fe(II).

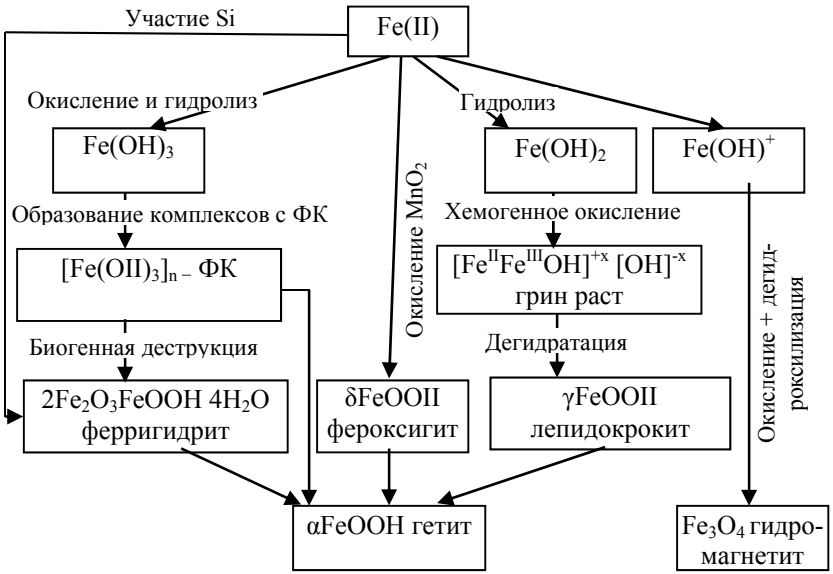

Рис. 10. Возможные пути образования (гидр)оксидов железа из Fe(II) в гидроморфных почвах.

В зависимости от того, какой из этих процессов (окисление или гидролиз) доминирует на начальной стадии, формируются две группы (гидр)оксидов. При гидролизе Fe(II) образуются грин раст или гидромагнетит – минералы, сохраняющие в своей структуре Fe^{2+}. В случае неустойчивости грин раста из него образуется лепидокрокит γFeOOH. Однако не всегда грин раст превращается в лепидокрокит. Согласно Ковалеву (1985), в торфяно-болотной обстановке, где образуется грин раст, лепидокрокита нет. Наличие органического вещества и карбонатов способствует длительному сохранению грин раста с частичной его раскристаллизацией до гетита.

Окисление Fe^{2+} приводит к формированию другого ряда гидроксидов. При этом сопряженное окисление Mn^{2+} способствует образованию фероксигита δFeOOH, обычно марганцевистого.

Окисление и гидролиз Fe(II) приводят к образованию $Fe(OH)_3$. Неустойчивая гидроокись железа превращается либо в метастабильный ферригидрит, либо в стабильный гетит αFeOOH. Образованию ферригидрита способствует высокая концентрация в растворе Si, который входит как примесь в состав этого гидроксида. Гетит, как самый стабильный гидроксид, образуется в результате старения всех других видов гидроксидов.

Гидроксиды железа образуются в оглеенных горизонтах в период подъема редокс потенциала E_H в разной форме. Во-первых, в составе железо-марганцевых ортштейнов. Во-вторых, в плазме почвы. Здесь возможны варианты. Гидроксиды железа могут рассеяться среди частиц мелкозема, и тогда они мало влияют на цвет огленного горизонта. В других условиях они формируют скопления – красно-бурые пятна на сизой матрице глея. Окислительный этап, обеспечивающий те или иные морфологические особенности, имеет значение для диагностики переувлажненных почв.

Обратимся к характеристикам гидроксидов железа.

Фероксигит

Наиболее часто фероксигит δFeOOH образуется в условиях переменного редокс режима в составе железо-марганцевых ортштейнов.

Прежде считалось, что гидроксиды железа в ортштейнах представлены только гетитом (Бабанин и др., 1995). В последние годы с использованием электронной просвечивающей микроскопии доказан разнообразный набор гидроксидов железа, включая фероксигит (Водяницкий, Лесовая и др., 2003).

Мы анализировали встречаемость различных гидроксидов железа в составе мелкозема и Fe-Mn ортштейнов ряда почв лесной зоны европейской части России (Водяницкий, Лесовая и др., 2003). Развитию гидроксидогенеза железа в этих почвах способствуют высокая подвижность Fe в период сезонных восстановительных процессов и влияние органиче-

ских кислот на разрушение Fe-силикатов и оксидов железа. Известный почвоведам типоморфизм железа в лесных ландшафтах проявляется преимущественно в синтезе гидроксидов, но не оксидов. По распространенности в мелкоземе лесных почв гидроксиды располагаются в ряд: гетит > фероксигит > ферригидрит > лепидокрокит (рис. 11).

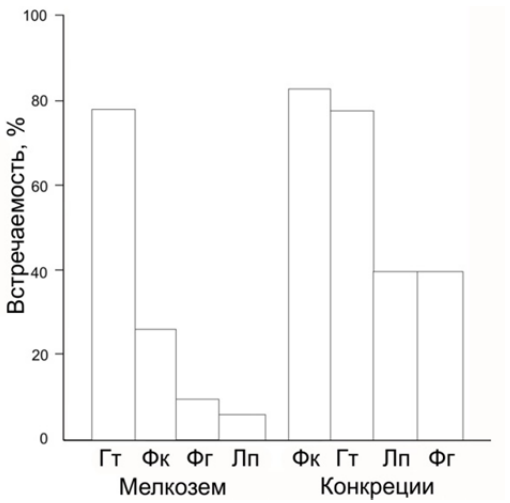

Рис. 11. Гистограммы распределения гидроксидов Fe (Гт – гетита; Лп – лепидокрокита; Фг – ферригидрита; Фк – фероксигита) в мелкоземе и конкрециях лесных почв.

В конкрециях содержание гидроксидов больше, чем в мелкоземе. Наши данные показали, что все 100% конкреций содержат те или иные гидроксиды железа. Следовательно, в конкрециях гидроксидогенез железа реализуется полнее, чем в мелкоземе, где доля образцов, содержащих гидроксиды железа, ниже – 82%. По распространенности в конкрециях лесных почв гидроксиды располагаются в следующий ряд: фероксигит > гетит > лепидокрокит ≈ ферригидрит. Этот ряд отличается от ряда встречаемости гидроксидов железа в мелкоземе лесных почв в первую очередь за счет доминирования

фероксигита в конкрециях. Следует отметить также, что в конкрециях чаще, чем в мелкоземе образуются лепидокрокит и ферригидрит. Как видно, основным гидроксидом конкреций является Mn-фероксигит, как правило, биогенный.

По типу основного гидроксида железа молодые фероксигитовые ортштейны, доминирующие в одних горизонтах, можно отличать от старых, где фероксигит полностью или частично перешел в гетит; гетитовые ортштейны доминируют в других горизонтах. Очевидно, что наличие фероксигитовых ортштейнов отражает современную контрастную редокс обстановку, тогда как присутствие гетитовых ортштейнов – контрастную обстановку, существовавшую в прошлом.

В кислых почвах окисление Fe(II) ускоряют процессы жизнидеятельности железоокисляющих микроорганизмов. Показано, что Mn(II) влияет на тип (гидр)оксидов железа (Ebinger, Schulze, 1989). Широкое распространение марганецсодержащего фероксигита в марганцево-железистых конкрециях кислых почв обязано именно влиянию Mn(II), поскольку чистый фероксигит химически синтезируется только в щелочной среде (Гипергенные окислы…, 1975).

Лепидокрокит

Лепидокрокит γFeOOH часто рассматривают как минералогический индикатор гидроморфных условий (Schwertmann, Taylor, 1977). В лаборатории лепидокрокит образуется за счет быстрого окисления грин раста. Лепидокрокит очень часто встречается в переувлажненных рисовых почвах Японии, но обычно отсутствует в рисовниках юго-восточной Азии (Breeman, 1988). Причина отсутствия лепидокрокита может заключаться в повышенной кислотности многих тропических рисовых почв, включая Юго-Восточную Азию. Так, в рисовниках Бангладеш вместо лепидокрокита образуется алюмогетит, содержащий 5–13% Al. Тейлор и Швертман (Taylor, Schwertmann, 1978) показали, что алюминий ингибирует образование лепидокрокита при окислении растворенно-

го Fe^{2+} и благоприятствует синтезу гетита. Высокий уровень CO_2, характерный для кислых рисовых почв, также способствует образованию скорее гетита, чем лепидокрокита.

Ферригидрит

$FeOOH \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ заметно меняет цвет огленного горизонта. Морфологически это проявляется в виде ярких красно-желтых пятен, образующихся на сизой матрице. Часто пятна дают мраморовидную окраску и тогда горизонт обозначают Gmr. Но с точки зрения редокс процессов особый характер расположения слоев с разным цветовым тоном (дающий мраморовидность) не имеет значения. Имеет значение подъем E_H на окислительном этапе. Будем называть все эти гидроксидсодержащие формы глея «окислительными» с индексом Gox. Вероятно, такие красно-желтые пятна образуются на микроокислительных барьерах, за счет биогенного превращения Fe(III) в ферригидрит. Таким образом, глей окисленный Gox образуется в условиях переменного редокс режима за счет осаждения Fe в виде ферригидрита на окислительных микробарьерах в пределах оглеенного горизонта.

Ферригидритовая охра в ручьях детально описана Чухровым (Гипергенные окислы…, 1975). Но химия и биология охристых пятен в окисленном глеевом горизонте изучены плохо. Детальное исследование этих пятен современными методами позволит полнее понять природу окисленного глея – чрезвычайно распространенной формы оглеения в лесных и степных почвах.

Гетит

Образование термодинамически стабильного гетита αFeOOH имеет свою специфику в гидроморфных почвах. Большое значение имеет высокая концентрация Fe(II) в оглеенных горизонтах в определенные периоды времени. Трансформация ферригидрита в окисленном глее сильно зависит от присутствия Fe(II). В этом случае ферригидрит очень быстро

превращается в гетит. Полупериод этой трансформации в лабораторных опытах занимает всего 6 ч при pH 7 (Yee et al., 2006). Fe(II) адсорбируется на поверхности ферригидрита и действует как редуктант, перенося электроны к поверхностным атомам Fe(III). Редуцированные структурные атомы Fe(II) неустойчивы, окисляются и осаждаются в форме гетита.

Влияние окислительного этапа на превращение железа и марганца наиболее ярко проявляется при образовании Fe-Mn ортштейнов в оглеенных почвах. Не так заметно влияет увеличение редокс потенциала E_H на формирование гидроксидов железа в плазме почвы. В слабодренированных почвах разного генезиса оксидогенез железа в сухой период выражается в образовании рассеянных частиц гетита αFeOOH – слабого пигмента, не влияющего на сизый тон матрицы.

Это отчетливо установлено в аллювиальных почвах Предуралья. За счет низкой красноцветности новообразованный гетит почти не влияет на сизый тон оглеенных горизонтов. В этих горизонтах (g или G) доля условного красного пигмента низкая: $Hem_{усл}$ <0.1, несмотря на высокое содержание свободного железа >1.0% (Fe_2O_3)дит. При таком высоком содержании свободного железа автоморфные лесные почвы отличаются явным бурым цветом с величиной красноты a^* > (3–6) (Водяницкий, Шишов, 2004). Но в оглеенных почвах высокое содержание свободного железа не обеспечивает бурого цвета, благодаря низкой красноцветности гидроксидов железа или маскировке их частиц соединениями Fe (II). Например, в горизонте AYg аллювиальной глеево-гумусовой оруденелой почвы катены Кама обнаружены фероксигит, гематит и гетит. В горизонте G” гумусово-глеевой тяжелосуглинистой почвы катены Бекрята содержится гетит; при этом содержание свободного железа достигает высокого значения – 3.3% (Fe_2O_3)дит (Водяницкий, Васильев и др., 2006).

Глава 5. УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЧВ К РЕДУКЦИИ Fe(III)

Важную роль в судьбе гидроморфных почв играет фактор времени. Изучают прошлое почв, настоящее и строят прогнозы будущей эволюции. При этом эволюция гидроморфных почв во многом определяется поведением железа (Высоцкий, 1962).

Для прогноза развития оглеения очень важна характеристика потенциальной редукции трехвалентного железа $Fe(III)_{пр}$. В почвах с развитым оксидогенезом, главным образом, поддаются редукции частицы гидроксидов железа, которые в окислительной среде являются носителями многих токсических элементов-поллютантов, включая мышьяк (Stuckey et al., 2015). В восстановительных условиях растворение гидроксидов железа ведет к высвобождению токсикантов и загрязнению окружающей среды. Поэтому необходимо прогнозировать масштабы возможного загрязнения в случае развития восстановительной обстановки. Чем выше потенциальная редукция $Fe(III)_{пр}$, тем ниже устойчивость почв к гидроморфной деградации.

Устойчивость к усилению оглеения, как опасному деградационному процессу, определяется величиной резерва Fe(III), способного к редукции. Оценивать способность почв к потенциальной редукции Fe(III) можно с помощью моделирования и расчетов, но расчеты опираются на уравнения, полученные в модельных опытах.

Моделирование восстановительных биологических процессов трудоемко и занимает много времени. Но затем степень редукции Fe(III) выражают через простые химические показатели, давно используемые для простейшей характеристики соединений Fe, т.е. через содержание оксалато- и дитионитораствоpимых соединений железа в почве.

Теория расчета потенциальной редукции Fe(III)

Нидерландские ученые моделировали биологическую редукцию Fe(III) в 18 рисовых почвах со всего мира с низким содержанием $C_{орг}$ = 0.27–2.55% (Van Bodegom et al., 2003). По окончании микробиологического опыта с участием бактерий *Shewanella putrefaciens* определяли содержание Fe(II), переходящего в 0.5 н. раствор HCl. В результате получено уравнение зависимости количества фактически редуцированного Fe(II) от содержания химических форм соединений железа. Другими словами, можно получить величину потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ в восстановительных условиях, благоприятных для биоты.

Эмпирическое уравнение регрессии имеет вид (Van Bodegom et al., 2003):

$$Fe(III)_{пр} = 0.19Fe_{окс} – 0.028(Fe_{дит} – Fe_{окс}).$$

Количество $Fe(III)_{пр}$ прямо зависит от содержания оксалаторастворимого $Fe_{окс}$ и обратно – от разницы ($Fe_{дит}$ – $Fe_{окс}$) при параллельной схеме экстракции. Наличие вычитаемого в уравнении Ван Бодегома принципиально важно: оно означает, что недоступные микроорганизмам Fe(III)-минералы (например, крупный гематит) не просто инертны, но и вредят редукции доступных, тонких гидроксидов железа. Причина в том, что гематит закрепляет электроны на поверхности, способствуя электризации своих частиц, но отнимая электроны, необходимые для редукции тонких гидроксидов железа.

Содержание Fe в зарубежной литературе выражается в г/кг или мг/кг. В уравнение Ван Бодегома мы подставляли содержание форм железа, выраженное в г/кг, а расчетное количество потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ получали в мг/кг.

Что же дает уравнение Ван Бодегома? Прежде всего, значение потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ = 0 мг/кг служит границей, отсекающей автоморфные почвы от гидроморфных. Если $Fe(III)_{пр} < 0$ мг/кг, то морфологические

признаки оглеения характеризуют не актуальный, а реликтовый глей.

В почвах, взятых для моделирования биологической редукции железа, значение $Fe(III)_{пр}$ не превышало 1200 мг/кг (Van Bodegom et al., 2003). Если это значение рассматривать как предельное, то интервал положительных значений $Fe(III)_{пр}$ можно разбить на две группы: величины $0 < Fe(III)_{пр} < 600$ мг/кг будем рассматривать как низкие, а 600 мг/кг $< Fe(III)_{пр} < 1200$ мг/кг – как высокие. Если же значения $Fe(III)_{пр} > 1200$ мг/кг, то применять уравнение Ван Бодегома нельзя из-за нарушения селективности реактива Тамма для данных почв.

Обсудим этот вопрос подробнее. Из уравнения Ван Бодегома видно, что степень биологической редукции Fe(III) зависит в первую очередь от количества оксалаторастворимого железа. Его количество в свою очередь определяется свойствами частиц (гидр)оксидов железа. Представление о том, что оксалатом растворяются только аморфные и слабо окристаллизованные частицы справедливо не всегда, а только для почв с педогенными соединениями железа. В таких почвах структура и размеры частиц гидроксидов железа зависят от участия органического вещества (Водяницкий, 2008). В частности, доказано, что органические молекулы препятствуют кристаллизации Fe-гидроксидов, сохраняя их частицы в аморфном и слабо упорядоченном состоянии. Значит, имеет значение гумусированность почвы. Обычно $Fe_{окс}$ и гумус распределяются в профиле почвы аккумулятивным образом (Зонн, 1982; Водяницкий, 2008).

Но имеются примеры отклонения распределения $Fe_{окс}$ от аккумулятивного (Зонн, 1982). Для таких почв будем пользоваться понятием «бессистемное распределение $Fe_{окс}$ в почвенном профиле».

Обычно в этих почвах сохраняются литогенные Fe(II)-минералы. Так, литогенные Fe(II)-минералы распространены

в сульфатных почвах, обогащенных сульфидами железа. В карбонатных почвах встречается сидерит $FeCO_3$, ингода он сохраняется в аллювиальных почвах. Кроме того, в слаборазвитых почвах сохраняются литогенные Fe(II)-силикаты.

Часто литогенные Fe(II)-минералы сохраняются в нижней части профиля, искажая аккумулятивный характер распределения $Fe_{окс}$. Очевидно, что Fe(II)-минералы вносят погрешность в величину $Fe(III)_{пр}$, рассчитываемую по формуле Ван Бодегома, так как Fe(II)-минералы нарушают селективность реактива Тамма по отношению к аморфным и слабо окристаллизованным соединениям железа. Таким образом, можно сформулировать правило: отклонение от аккумулятивности $Fe_{окс}$ ведет к нарушению селективности реактива Тамма и, следовательно, не применимости уравнения Ван Бодегома для расчета $Fe(III)_{пр}$ в данной почве. Поэтому в отдельную группу выделили почвы с бессистемным распределения $Fe_{окс}$ в профиле.

Очевидно, успех уравнения Ван Бодегома как характеристики способности железа (III) к редукции зависит от четко очерченных границ его применимости. Рассмотрим отдельно две группы почв с различным распределением $Fe_{окс}$ в профиле.

Почвы с аккумулятивным распределением $Fe_{окс}$

Значения величин потенциально редуцируемого железа ($Fe(III)_{пр}$) для ряда почв с аккумулятивным распределением $Fe_{окс}$ иллюстрирует таблица 2.

Дерново-подзолистые профильно глееватые суглинистые почвы, Московская область. Образцы освоенных дерново-слабоподзолистых глубокопахотных профильно-глееватых почв суглинистого состава на покровных суглинках отобраны на базе УОПЭЦ МГУ Чашниково в Московской области исследования проводили совместно с Н.П. Кирилловой. В разрезе 1 почвенный профиль представлен горизонтами A2Bwg (0–41 см)–A2Bg(41–67)–Bg(67–90)–BCg(90–110)–Cg(110–130).

Таблица 2. Содержание форм соединений железа и расчетные значения потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ в почвах с аккумулятивным распределением $Fe_{ок}$

Разрез	Горизонт	Глубина, см	$Fe_{вал}$	$Fe_{дит}$	$Fe_{окс}$	$Fe(III)_{пр}$
			г/кг			мг/кг
Дерново-слабоподзолистые глубоко-пахотные профильно глееватые почвы, Московская область						
1	APwg	0–41	20.59	7.70	2.59	343
	A2Bg	41–67	25.55	6.02	2.45	365
	Bg	67–90	32.83	7.98	2.17	249
	BCg	90–110	41.72	8.75	1.68	198
	Cg	110–130	38.85	11.2	1.12	–69
3	AP	0–34	22.82	6.09	3.92	684
	A2Bg	34–54	27.85	6.72	2.66	391
	Bg	54–102	25.69	5.74	1.82	236
	Cg	102–110	37.38	9.17	1.05	–27
Темногумусовая глеевая почва, Пермский край, Орлы						
73	AU	2–30		13.2	6.0	938
	BTg	30–45		9.0	3.4	489
	G	45–59		11.6	4.5	655
	BT	59–71		14.4	2.5	142
	C1	105–120		27.7	2.0	–331
	C2	120–140		15.3	2.5	117
Темногумусовая глеевая почва, Пермский край, Соболи						
64	AU	5–31		16.9	3.5	349
	Bg	31–52		17.2	3.3	238
	G	52–79		22.1	3.9	231
	C	120–130		14.8	1.7	–44
Перегнойно-гумусовая глеевая почва, Пермский край, Соболи						
65	A	2–33		14.1	6.6	1044
	G	33–56		19.0	6.4	863
	Bg	56–80		20.4	5.9	715
Иловато-перегнойно-глеевая в пойме р. Мулянка, г. Пермь						
32	H*mr*	0–15	48.16	16.10	4.62	557

Разрез	Горизонт	Глубина, см	$Fe_{вал}$	$Fe_{дит}$	$Fe_{окс}$	$Fe(III)_{пр}$
			г/кг			мг/кг
	H	15–32	46.76	14.01	4.76	645
	C2g	49–78	46.20	12.00	1.12	–92
	G	78–92	39.62	9.31	0.98	–47
Агродерново-подзолистые оглеенные почвы на Средне-Камской низменной равнине, Пермский край, Бекрята						
12	PY	0–30	32.41	14.00	4.27	539
	Elg	30–42	28.70	12.11	3.15	383
	BI1	49–70	42.63	16.94	2.52	75
	BI2	70–105	43.12	15.40	2.30	70
	CD	105–135	39.06	14.35	0.70	–249
13	PY	0–28	37.10	14.56	4.76	630
	Elg	28–42	35.00	15.75	5.11	673
	BTg	42–55	35.77	14.35	4.06	483
	BI1g	55–65	44.00	15.00	2.94	221
	BI2g	65–87	43.47	14.77	2.38	107
	CDg	112–130	39.76	15.26	1.54	–107

В разрезе 1 количество потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ варьирует от 365 мг/кг в горизонте A2g до –69 мг/кг в материнской породе. Абсурдное отрицательное значение $Fe(III)_{пр}$ означает, что в породе с данным соотношением $Fe_{дит}$ и $Fe_{окс}$ биологическое образование Fe(II) невозможно. Вероятно, полевая индексация Cg в разрезе 1 отражает унаследованное, а не современное оглеение материнской породы.

В разрезе 3 почвенный профиль представлен горизонтами AP(0–34 см)–A2Bw(34–54)–Bg(54–102)–Cg(102–110). У пахотного горизонта AP величина потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ высокая: 684 мг/кг. Это указывает на присутствие в нем заметного содержания Fe(II)-соединений, свойственного гидроморфным горизонтам, хотя визуально в поле эти Fe(II)-соединения не были замечены, вероятно, в силу маскирующего влияния гумуса.

Судя по отрицательным величинам потенциально редуцируемого железа (–0.69 и –0.27 мг/кг), образцы из горизонтов Cg в разрезах 1 и 3 не способны к биологической редукции. Очевидно, что сизые пятна материнской породы Cg отражают унаследованный глей, который по индексации должен отличаться от актуального глея.

Прекращение редукции Fe(III), сопряженное с превращением актуального глея в остаточной, реликтовый, возможно в результате двух причин. Одна из них – снижение увлажненности, например, после осушения гидроморфных почв. Другая, в условиях сохранения высокой влажности прекращение редукции Fe(III), возможно, за счет отсутствия поступления органического вещества в доступной микроорганизмам форме на глубину свыше 1 м.

Темногумусовые глеевые почвы, Пермский край. Глеевые почвы на территории Пермского края анализировали на основе данных В.Ю. Гилева, полученных при участии автора (Водяницкий и др., 2007; Гилев, 2007). По данным мессбауэровской спектроскопии в этих почвах доля двухвалентного железа от валового содержания низкая: 9–11%. Это говорит в пользу применимости уравнения Ван Бодегома к данным почвам.

В катене Орлы анализировали темногумусовую глеевую почву (разрез 73). В горизонте C1 величина потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ становится отрицательной: –331 мг/кг. Таким образом, в горизонте C1 условия для редукции железа (III) не благоприятны.

В катене Соболи анализировали темногумусовую глеевую (разрез 64) почву, где величина потенциально редуцируемого Fe(III)пр варьирует от 348 мг/кг в горизонте AU до –44 мг/кг в горизонте C.

Интересно, что в катене Соболи у двух смежных горизонтов Bg и G значения $Fe(III)_{пр}$ практически одинаковы: 238 и 231 мг/кг. Такое сходство в редуцируемости не согласуется с различием морфологии горизонтов: в горизонте Bg признаки

оглеения выражены меньше, чем в горизонте G. Причина несогласия морфологических признаков горизонтов с химическими критериями кроется в том, что показатель $Fe(III)_{пр}$ отражают не прошлый гидроморфизм, отмеченный по цвету в поле, а способность железа участвовать в редукционных процессах в будущем. В более сизом горизонте G заметно больше биологически не редуцируемого дитионитораствоpимого железа: 22.1 г/кг, чем в горизонте Bg – 17.2 г/кг. Именно эти соединения и тормозят редукцию слабо окристаллизованного оксалаторастворимого железа в сизом горизонте G. В этом горизонте в настоящее время в значительной мере уже исчерпаны резервы для дальнейшей редукции Fe(III).

Перегнойно-гумусовая глеевая почва, Пермский край, Соболи. В катене Соболи анализировали перегнойно-гумусовую глеевую (разрез 65) почву. По данным месссбауэровской спектроскопии в этой почве доля двухвалентного железа низкая: всего 6–9%. Это говорит в пользу применимости уравнения Ван Бодегома к данной почве. Величина потенциально редуцируемого железа в перегнойно-гумусовой глеевой почве снижается с 1044 в горизонте A до 715 мг/кг в горизонте Bg.

Иловато-перегнойно-глеевая почва в пойме р. Мулянка, г. Пермь. Эту почву анализировали на основе данных А.В. Романовой, полученных при участии автора (Романова, 2013). В пойме р. Мулянки анализировали иловато-перегнойно-глеевую почву (разрез 32). У этой почвы величина потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ варьирует от 557–654 в верхних органогенных горизонтах до –47 и –92 мг/кг в глеевых горизонтах. Следовательно, в нижних глеевых горизонтах C2g и G морфологические признаки оглеения носят реликтовый характер.

Агродерново-подзолистые глеевые почвы, катена Бекрята, Пермский край. Агродерново-подзолистые суглинистые глееватую (разрез 12) и глеевую (разрез 13) почвы на

Средне-Камской низменной равнине в Пермском крае в катене Бекрята анализировали на основе данных Э.Ф. Сатаева (2005), полученных при участии автора.

У агродерново-подзолистой тяжелосуглинистой глееватой почвы (разрез 12) величина потенциально редуцируемого железа варьирует от 539 до –249 мг/кг. В самом нижнем горизонте CD значение $Fe(III)_{пр} < 0$; в случае переувлажнения этого горизонта восстановление Fe(III) невозможно.

У агродерново-подзолистой тяжелосуглинистой глеевой почвы (разрез 13) значения потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ варьируют от 673 до –107 мг/кг. В нижнем горизонте CDg величина $Fe(II)_{пр} < 0$; в этом горизонте, морфологические признаки оглеения носят реликтовый характер.

Почвы с бессистемным распределением $Fe_{окс}$

Значения величин потенциально редуцируемого железа ($Fe(III)_{пр}$) для ряда почв с аккумулятивным распределением $Fe_{окс}$ иллюстрирует таблица 3.

Таблица 3. Содержание форм соединений железа и расчетные значения потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ в почвах с бессистемным распределением $Fe_{окс}$; жирным шрифтом выделены сомнительные результаты расчета

Разрез	Горизонт	Глубина, см	$Fe_{вал}$	$Fe_{дит}$	$Fe_{окс}$	$Fe(III)_{пр}$
			г/кг			мг/кг
Серогумусовые аллювиальные почвы в пойме р. Кама, Пермский край						
42	AYg	0–25	77.00	7.91	3.22	484
	C1g	25–31	71.40	26.74	14.56	**2415**
	Gfn	31–55	52.36	17.64	9.87	**1657**
	C2g	55–80	52.00	17.43	9.94	**1679**
43	AY	0–20	45.00	12.25	4.48	633
	C1[hh]	20–30	56.00	19.67	13.23	**2334**
	C2[hh]	30–53	49.77	13.65	11.90	**2212**
	C4	75–100	48.10	14.56	7.63	1257

Разрез	Горизонт	Глубина, см	$Fe_{вал}$	$Fe_{дит}$	$Fe_{окс}$	$Fe(III)_{пр}$
			г/кг			мг/кг
Криоземы глеевые в Колымской низменности, Якутия						
T8P1	Gox	3–10	50.54	15.75	6.16	902
	CR	26–33	47.95	15.47	7.49	1200
	Gox	33–42	47.88	13.09	7.28	1220
	Gr	42–52	51.03	13.79	11.06	**2025**
T9P3	CR	0–3	Не опр.	11.48	4.83	732
	CRg	3–10		11.69	5.32	833
	CR	10–35		11.41	6.44	1085
	CRg	35–54		12.39	5.46	843
	Gr	54–59		8.90	10.22	**1980**

Аллювиальные глеевые и автоморфная почвы, Пермский край. Эту почву анализировали на основе данных А.В. Романовой (2013), полученных при участии автора. В пойме Камы анализировали две аллювиальные почвы. Одна – серогумусовая глеевая оруденелая (разрез 42), другая – серогумусовая типичная с погребенным гумусовым горизонтом (разрез 43).

У серогумусовой глеевой оруденелой почвы (разрез 42) в пойме Камы показатель потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ варьирует от 484 до 2414 мг/кг, исключая первое, все остальные значения аномально высокие. Причина – высокое содержание валового железа 52–77 г/кг, вследствие чего почва идентифицирована как оруденелая. Значения $Fe(III)_{пр}$ являются чрезмерно высокими, что исключает использование уравнение Ван Бодегома.

У серогумусовой типичной почвы (разрез 43) в пойме Камы показатель потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ варьирует от 633 до 2570 мг/кг, два максимальных значения получены для погребенного гумусового горизонта. Эти значения $Fe(III)_{пр}$ являются чрезмерно высокими, что исключает для этой почвы использование уравнения Ван Бодегома. Причиной аномальных величин $Fe_{окс}$ в погребенных гумусовых го-

ризонтах (13.7–19.7 мг/кг) могут быть частицы дисперсного педогенного магнетита Fe_3O_4, дающие этим горизонтам повышенную магнитную восприимчивость. Частицы магнетита не устойчивы к действию оксалата и катализируют растворение крупных и окристаллизованных частиц гидроксидов железа (Blesa et al., 1987).

Криоземы глеевые, Колымская низменность. Криоземы глеевые (разрезы Т8Р1 и Т9Р3) на территории Колымской низменности на северо-востоке Якутии анализировали на основе данных С.В. Горячкина и Н.С. Мергелова, полученные при участии автора (Водяницкий и др., 2008).

Действительно, у почвы в разрезе Т8Р1 значения потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ достигают очень высоких значений, особенно в нижнем слое Gr, где $Fe(III)_{пр}$ = 2025 мг/кг.

В разрезе Т9Р3 в нижнем горизонте Gr расчетная величина потенциально редуцируемого $Fe(III)_{пр}$ также достигает аномально высокого значения: 1980 мг/кг.

В чем причина аномально высоких значений потенциально редуцируемого железа в горизонте Gr? Ответ дают данные мессбауэровской спектроскопии. Доля Fe(II) в глеевых криоземах очень высокая: $K_{Fe(II)}$ = 39–40% в разрезе Т8Р3 и $K_{Fe(II)}$ = 33–52% в разрезе Т9Р3 (Водяницкий и др., 2008). Это обстоятельство уже говорит против применимости уравнения Ван Бодегома к данным почвам.

В свою очередь высокая доля Fe(II) объясняется наличием в глеевых криоземах Fe(II)-силикатов в форме смектитов и слюд. Известно, что Fe(II)-смектиты или Fe(II)-слюды могут быстро растворяться оксалатом, завышая величину (Fe_2O_3)окс (Водяницкий, 2008; Stuckey et al., 2015). Особенно это становится заметным благодаря небольшому содержанию в глеевых криоземах слабо окристаллизованных гидроксидов железа, на растворение которых расходуется оксалат. При обработке глеевых криоземах реактив Тамма действует, главным образом, на Fe(II)-смектиты и Fe(II)-слюды, что катализирует растворение

Fe(III)-минералов и завышает значения показателя $Fe(III)_{пр}$. Очевидно, что в глеевых криоземах завышенные значения $Fe(II)_{пр}$ > 1400 мг/кг обусловлены высокой долей Fe(II), действующих как катализатор на растворение Fe(II) оксалатом.

По критическому значению $Fe(III)_{пр}$ >1200 мг/кг выводятся из рассмотрения некоторые аллювиальные и слаборазвитые почвы. Причина их исключения – наличие литогенных Fe(II)-минералов, нарушающих селективность реактива Тамма (

таблица **4**).

Другой важный показатель, определяющий возможность использования уравнения Ван Бодегома – характер профильного распределения $Fe_{окс}$: он должен быть аккумулятивным. При бессистемном распределении $Fe_{окс}$ в профиле, возникает сомнение в применимости уравнения Ван Бодегома.

Таблица 4. Градации редукции Fe(III) в почвах и критерии применимости уравнения Ван Бодегома

Значение $Fe(III)_{пр}$, мг/кг	<0	0–600	600–120	>1200
Характеристика $Fe(III)_{пр}$	Глей остаточный	Слабая редукция Fe(III)	Сильная редукция Fe(III)	Неселективность реактива Тамма
Доля Fe(II) от валового Fe		0.06–0.11	0.33–0.39	0.40–0.52
Распределение $Fe_{окс}$	Аккумулятивное			Бессистемное
Объекты	Оглеенные материнские породы	Дерново-слабоподзолистые глубоко-пахотные профильно глееватые почвы Темногумусовые глеевые почвы Агродерново-подзолистые оглеенные почвы Серогумусовая глеевая оруденелая аллювиальная почва		Аллювиальные почвы Слаборазвитые криоземы глеевые

Бессистемное распределение $Fe_{окс}$ отмечено в профиле некоторых аллювиальных почвах, обогащенных магнетитом, например, серогумусовых аллювиальных почвах в пойме р. Кама (разрезы 42 и 43). Также нарушается аккумулятивность $Fe_{окс}$ в профиле слаборазвитых глеевых криоземах Колымской низменности за счет Fe(II)-силикатов.

Повторим, что соединения Fe(II) при достаточном количестве способны при обработке почвы оксалатом катализировать растворение трехвалентного железа (Blesa et al., 1987; Suter et al., 1988; Водяницкий, 2001). Это вносит погрешность в значение $Fe(III)_{пр}$. Наилучший инструмент для определения доли Fe(II) в почвах – мессбауэровская спектроскопия (Бабанин и др., 1995). Условно считают, что в почвах доля Fe(II) низкая, когда $K_{Fe(II)} < 15\%$. Для таких почв (они очень распространены в европейской России) возможно применение уравнения Ван Бодегома в качестве показателя способности Fe(III) к редукции в гидроморфных почвах.

Глава 6. КРИТЕРИИ ГИДРОМОРФИЗМА ПОЧВ

Поскольку железо является макроэлементом с переменной валентностью, не удивительно, что ему уделяют большое внимание как диагностическому критерию гидроморфизма. 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 в конкрециях, разработанное Ф.Р. Зайдельманом.

Другие критерии оглеения используют различие в соотношении форм соединений железа. Они основаны на использовании двух вытяжек: оксалатной по Тамму и дитионитной по Мера–Джексону. При этом для подсчета критерия Швертмана используют параллельную схему анализа, при которой каждую экстракцию Fe выполняют из отдельной навески. Напротив, новый критерий гидроморфизма основан на последовательной схеме, когда из одной навески сперва извлекают оксалаторастворимое Fe, а затем дитионитораствоpимое.

Химический состав ортштейнов и критерий Зайдельмана

Железо-марганцевые ортштейны привлекают внимание как показатели оглеения почв. Имеется определенная приуроченность содержания ортштейнов к географии ландшафтов. Действительно, согласно Македонову (1966), железомарганцевые ортштейны являются индикаторами определенной ландшафтной зоны, а именно лесной зоны умеренного пояса, особенно ее таежной подзоны. Напротив, в степных почвах такие конкреции образуются гораздо реже. Известно, что ортштейны характеризуют не столько степень заболоченности, сколько контрастность редокс режима в почве. В период снижения E_H железо редуцируется до Fe(II), а при ис-

сушении окисляется до Fe(III), которое гидролизуется до FeOOH. Марганец редуцируется до Mn(II), а в период иссушения окисляется до MnO_2. Таким образом, для образования ортштейнов необходимы и выраженный восстановительный, и выраженный окислительный периоды. Если один из них представлен слабо, то в почвах Fe-Mn ортштейнов мало или вовсе нет.

Это подтверждается географическими исследованиями. В степных почвах накопление массы 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 ограничивается недостаточно выраженным окислительным периодом (Македонов, 1966). Следовательно, в широтном направлении количество ортштейнов изменяется экстремальным образом. Изменяется содержание ортштейнов и 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 условие соблюдается и на него не обращают внимание. Но в некоторых лесных почвах ожидаемого развития конкрециеобразования нет. Это относится в частности к аллювиальным 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 количество Fe(II)-минералов, унаследованных от коренных пород.

Состав ортштейнов. Состав Fe-Mn ортштейнов как биогенных новообразований зависит от биохимических условий среды. Содержание органического углерода представляет собой, хотя и простую, но важную характеристику, способную отражать биохимические условия формирования конкреций (Водяницкий, Сивцов, 2004).

Рассмотрим состав конкреций, 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 пойменных 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 $C_{орг}$. Максимальная связь параметров отмечается для ортштейнов подзолисто-глеевой почвы (r = 0.99), подбелов (r = 0.82) и глеезема таежного (r = 0.81). Результаты корреляционного анализа всей выборки показывают прямую достоверную связь между отношением Fe : Mn и $C_{орг}$: r = 0.87 при P = 0.999 (рис. 12). При исключении из выборки океанических конкреций коэффициент корреляции немного уменьшается до 0.83, оставаясь достоверным при P = 0.999. Очевидно, органическое вещество влияет на образование конкреций.

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, образовывать комплексы разной прочности с металлами: более прочные с Fe(II), чем с Mn(II) (Линник, Набиванец, 1986). За счет этого механизма в почвенном растворе определенная 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.

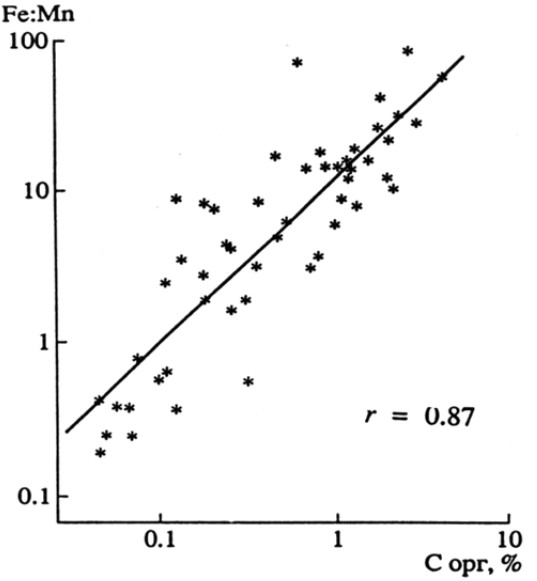

Рис. 12. Статистическая зависимость отношения Fe : Mn от содержания органического углерода в крупных (>1 мм) почвенных ортштейнах и океанических конкрециях.

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 конкрециеобразования.

На следующем этапе органическое вещество ортштейна (во многом это микробная масса) окисляется. Легкоокисляемое органическое вещество является 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 происходит восстановление Mn(IV), при этом доля оксидов марганца заметно сокращается, что отражается в увеличении отношения Fe : Mn в ортштейнах.

Восстановительная функция органического вещества способна объяснить некоторые частные результаты корреляционного анализа характеристик ортштейнов. Становится понятным отсутствие влияния органического вещества на отношение Fe : Mn в ортштейнах тундровой почвы. Возможная причина кроется в специфических условиях этой переувлажненной почвы. Здесь влияние восстановительной функции органического вещества перекрывается глубоким анаэробиозом почвы.

Из прямой зависимости Fe : Mn от $C_{орг}$ следует, что отношение Fe : Mn, как критерий оценки степени заболоченности почв, не является самостоятельным показателем, а зависит от содержания органического вещества в ортштейнах.

Для характеристики гидроморфизма почв можно использовать минеральный состав ортштейнов. 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. На рис. 13 представлена обощенная характеристика Fe-Mn ортштейнов в зависимости от их химического и минералогического состава.

Критерий Зайдельмана – отношение Fe : Mn, полученное на основе экстракции этих элементов из ортштейнов с помощью 1 н. раствора серной кислоты (Зайдельман, 2004), которое широко используется в России. Кондрашкин (1990) доказал, что для оценки степени гидроморфности подзолистых почв могут применяться отношения Fe : Mn в вытяжках Тамма или Мера–Джексона, а также отношение валового количества данных элементов.

Рис. 13. Характеристика Fe-Mn ортштейнов в почвах по химическому и минералогическому составу и генетическое значение характеристик.

При использовании критерия Зайдельмана следует обратить внимание на то, что при кислотной обработке ортштейнов, Fe и Mn извлекаются из состава (гидр)оксидов и тем самым отражают соотношение между гидроксидами Fe и оксидами Mn, образовавшимися при конкрециеобразовании. Таким образом, отношение Fe : Mn характеризует не только восстановительный этап в жизни почвы, но и окислительный, поскольку именно при увеличении E_H образуются гидроксиды Fe и оксиды Mn. В этом состоит недостаток отношения Fe : Mn как показателя заболоченности почв.

Величина отношения Fe : Mn в железо-марганцевых ортштейнах не во всех почвах выполняет функцию критерия 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 показатель составляет 40–93, торфянисто-подзолистых 300–400, лугово-аллювиальных 1470–4780, а в лесных подбелах 3–9, лугово-глеевых 214, луговых подбелах 20–25 и их осушенных вариантах 10–16. Особенно заметны необычно высокие значения отношения Fe : Mn в новообразованиях лугово-аллювиальных почв (1470–4780).

Попытаемся 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 заболоченно-

сти (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 образуют 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 кислоту и др.), которые растворяют минералы, содержащие железо и марганец. При этом образуются прочный оксалат Fe(II) и непрочный оксалат Mn(II). В результате формируются ожелезненные роренштейны, практически лишенные Mn. Таким образом, роренштейны формируются в восстановительной среде за счет прочных органических комплексов с Fe, а не за счет переменных редокс процессов, ответственных за образование Fe-Mn конкреций. Поэтому химический состав роренштейнов не согласуется с составом ортштейнов.

Разница в генезисе конкреций отражается в различных геохимических ассоциациях. Приведем пример. В аллювиальных почвах в 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.

Все это указывает на образование морфологически и химически разных конкреций за счет различных геохимических микробарьеров. Ортштейны образуются за счет окислительного и часто щелочного микробарьеров в условиях переменного редокс режима почв. Роренштейны формируются за счет адсорбционных микробарьеров преимущественно в восстановительной среде, характерной для определенных гори-

зонтов аллювиальных почв. Сказанное говорит о том, что роренштейны как конкреции иного генезиса не могут быть использованных для количественной характеристики заболачивания почв (Fe : Mn) в одном ряду с ортштейнами.

Другие недостатки критерия Зайдельмана подробно описаны в монографии Савича и др. (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 можно 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 проградуировать почвы по величине этого отношения.

Отметим в заключение еще одно важное обстоятельство. Состав ортштейнов, извлеченных из одного генетического горизонта, сильно варьирует. Так, в дерново-подзолистых почвах отдельные гранулометрические фракции содержат разное количество Fe и Mn, экстрагируемых 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) 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) выше 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 слож-

ной системы, компоненты которой (ортштейны) зафиксировали пространственно-временное варьирование гидротермических и биохимических условий переувлажненной почвы.

Критерий Швертмана

Критерий Швертмана – это отношение оксалаторастворимого железа к дитионитораствоpимому при параллельной схеме экстракции: $К_{Ш} = Fe_{окс} : Fe_{дит}$(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 дитионитораствоpимых 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: $К_{Ш} = Fe_{окс} : Fe_{дит} < 1$.

Аморфные и слабоокристаллизованные соединения Fe(III) растворяются реактивом Тамма за счет редукции, а также под действием комплексообразования оксалатом и отчасти протонирования. Учитывая высокую эффективность оксалата как комплексообразующего реагента, можно допустить, что (гидр)оксиды Fe(III) растворяются преимущественно за счет комплексообразования и редукции, и критерий Швертмана представляет собой долю аморфных и слабоокристаллизованных соединений, растворимых за счет этих механизмов.

Чувствительность критерия 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.

Исследования других авторов показали, что при актуальном оглеении, особенно в застойном режиме влажности, критерий Швертмана закономерно возрастает, что позволило ввести его как диагностический показатель для выделения глеесолей Международной базе почвенных данных (World reference…, 1994).

Почему же критерий Швертмана реагирует на развитие оглеения? Часто высокие значения критерия Швертмана в оглеенных почвах объясняют увеличением доли аморфных соединений (Breemen, 1988; Зайдельман, 2004). Но микробиологи (Munch, Ottow, 1980; Roden, Zachara, 1996; Zachara et al., 1998) доказали, что в поликристаллической системе в первую очередь редуцируются как раз аморфные, а также слабоокристаллизованные 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 почв (Бабанин и др., 1995; Favre et al., 2002). Согласно им, по мере ухудшения дренажа почвы средние размеры кристаллов (и степень кристалличности) гидроксидов железа в мелкоземе и конкрециях увеличиваются. Данная закономерность прослеживается в почвах разных регионов Русской равнины и многих регионов мира.

Таким образом, должны быть другие причины увеличения отношения $Fe_{окс}$: $Fe_{дит}$ в оглеенных горизонтах. Одна из них – высокая чувствительность оксалата аммония к присутствию Fe(II), которое каталитически ускоряет растворение Fe(III)-(гидр)оксидов (Водяницкий, 2001; 2003). Этим же объясняется нарушение условия $К_Ш \leq 1$, когда явно фиксируется неселективность вытяжки Тамма, как ожидаемого экстрагента доли тонких и неупорядоченных Fe(III)-(гидр)оксидов от всех Fe(III)-(гидр)оксидов. Если в почве

много Fe(II)-минералов, то они могут настолько завышать экстрагирующую способность реактива Тамма, что она превышает действие реактива Мера–Джексона.

Для почв со слабо выраженным оксидогенезом, где содержание (гидр)оксидов железа небольшое, или они вовсе отсутствуют, а количество дисперсных и разупорядоченных Fe-филлосиликатов, напротив, значительно, сама идея критерия Швертмана как показателя аморфности свободных соединений Fe теряет смысл. В таких почвах 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 критерия Швертмана будет отражать, главным образом, соотношение между растворимыми Fe(II)- и Fe(III)-филлосиликатами.

Критерий Водяницкого

Выявить влияние всех факторов, определяющих причину дисбаланса в содержании железа в почвах разного генезиса, не представляется возможным. 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, $К_В$), отражающий долю оксалаторастворимых соединений железа от суммы всех свободных, выражается так:

$$К_В = Fe_{окс} : [Fe_{окс} + Fe_{дит}(послед)].$$

Критерий по своей структуре не способен выйти за рамки от 0 до 1. Он представляет собой долю аморфных и слабоокристаллизованных Fe(III)-(гидр)оксидов и исходных 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 $К_В$ (таблица 5).

Таблица 5. Шкала градации гидроморфизма почв

Гидроморфизм	$К_В$
Отсутствует	0.00–0.15
Слабый	0.15–0.30
Средний	0.30–0.45
Сильный	0.45–0.60
Очень сильный	0.60–1.00

Аллювиальные почвы Предуралья (г. Пермь). Здесь значения нового критерия гидроморфизма $К_В$ 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). В разрезе аллювиальной почвы в пойме р. Мулянка степень связи с цветом для нового критерия (r =−0.80) и критерия Швертмана (r = =−0.78) одинакова.

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. Аналогично, у ортштейнов, выделенных из подзолистых почв (катена Бекрята), критерий Швертмана составляет 1.0–2.2. Хотя новый критерий $К_В$ в ортштейнах и роренштейнах ниже значений критерия Швертмана, он гораздо выше $К_В$ мелкозема этих почв.

В роренштейнах критерий $К_В$ варьирует от 0.41 до 0.80, составляя в среднем 0.63; в ортштейнах он изменяется от

0.46 до 0.72, составляя в среднем 0.59. При анализе новообразований значения нового критерия уже нельзя рассматривать как характеристику гидроморфизма, а следует принимать в первоначальном смысле, как долю аморфных и слабоокристаллизованных Fe(III)-(гидр)оксидов + Fe(II)-соединений. При высоком значении K_B можно говорить о большой доле Fe(II)-соединений в новообразованиях. Как видно, 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 высокая доля Fe(II)-соединений, действующих как катализатор на растворение различных Fe(III)-(гидр)оксидов.

Степные почвы Ставрополья. У 1/3 образцов отмечаются аномально высокие значения критерия Швертмана (1.11–1.37), приходящиеся на темную слитую почву на микросколоне и гумусово-гидрометаморфическую слитизированную почву в микропонижении. У нового критерия гидроморфизма значения опускаются до более правдоподобных величин: $K_B = 0.68–0.83$.

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 нового критерия 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 позволит классифицировать его значения. Кроме того, он отчасти компенсирует ошибку в определении $Fe_{окс}$

при новообразовании Fe(II)-оксалата. Это позволяет уточнить 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 железе также диагностирует гидроморфизм. Для этого можно использовать показатель окисленности железа $Ko = Fe^{3+} : (Fe^{3+} + Fe^{2+})$, который выводят из данных валового химического анализа или мессбауэровской спектроскопии. Впрочем, мессбауэровская спектроскопия надежно выявляет Fe^{2+} только при ионной связи в минерале. Но при ковалентной связи ионов в составе сульфидов железа выявить точное содержание Fe^{2+} трудно, что искажает величину показателя окисленности железа *Ко*.

Значения коэффициента *Ко* варьируют от 0.3 в модельных опытах по оглеению и от 0.4–0.5 в почвах на породах с высокой долей FeO до 1.0 в наиболее окисленных почвах. Данные граничные значения дают возможность классифицировать почвы по степени окисления железа (таблица 6).

Таблица 6. Группировка почв по степени окисления железа

Степень окисления	*Ко*
Очень высокая	1.0–0.9
Высокая	0.9–0.8
Средняя	0.8–0.7
Низкая	0.7–0.6
Очень низкая	0.6–0.0

Обсудим результаты модельного опыта 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 оглеенной породы через показатель K_f = = $Fe_{вал}$(глей) : $Fe_{вал}$(контр), тогда для контроля K_f = 1, а для оглеенных вариантов варьирует от 0 до 1.

Степень обезжелезнения оглеенной почвы K_{df} выразим как $K_{df} = 1 - K_f$. На рис. 14 представлена зависимость показателя ожелезненности K_f от коэффициента окисленности железа *Ko*, которую можно аппроксимировать прямой линией. Видно, что по мере оглеения степень обезжелезнения возрастает ($K_{df} \rightarrow$ max), а степень окисленности железа снижается ($K \rightarrow$ min). При этом размеры эффектов выше в условиях промывного режима влажности, чем в застойном режиме.

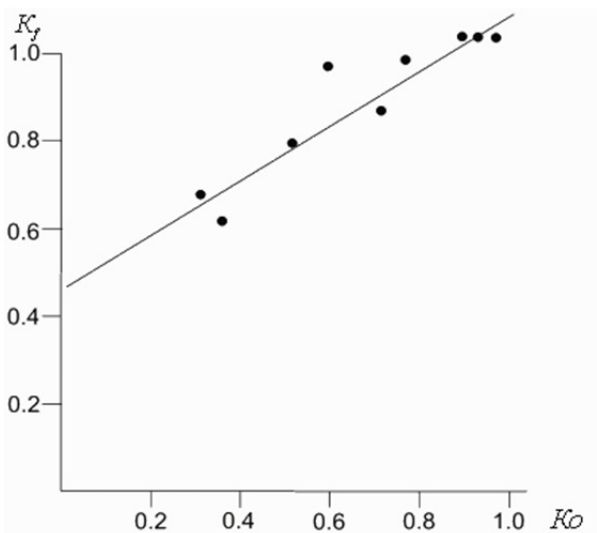

Рис. 14. Зависимость коэффициента ожелезнения от коэффициента окисленности железа в опытах по оглеению пород в застойном и промывном режимах влажности; исходные данные Зайдельмана (1992).

Коэффициент окисления железа *Ko* успешно выступает как критерий оглеения в геохимически сопряженных ланд-

шафтах центра Ставропольской возвышенности. Здесь при переходе от типичного чернозема к черноземно-луговой слитой и далее к аллювиально-луговой почвам *Ко* закономерно снижается в среднем с 1.0 до 0.93, затем до 0.81 (Алексеева и др., 1988).

В лесных почвах северо-запада Русской равнины коэффициент окисления железа *Ко* также эффективен. 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 7. СТАБИЛЬНЫЕ Fe(II)-МИНЕРАЛЫ ГИДРОГЕННЫХ ПОЧВ

Присутствующие в почвах с переменным режимом влажности Fe(II)-минералы разнообразны. Одни из Fe(II)-минералов, в частности, ожелезненные филлосиликаты (биотит, железистый хлорит и др.), наследуются почвой от породы и по своему генезису не имеют отношения к Fe(II)-новообразованиям в гидроморфным почвам. К новообразованным Fe(II)-соединениям относятся разные объекты: фосфаты, карбонаты, оксиды и гидроксиды (среди них Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды).

Одни из них устойчивы к окислению, другие – нет. Таким образом, все Fe(II)-минералы удобно разделить на две группы по устойчивости к окислению. Одну группу составляют устойчивые Fe(II)-минералы, пригодные для традиционного минералогического анализа. Среди них желтый карбонат сидерит $FeCO_3$, который под торфяной толщей часто образует массивные отложения светло-желтого цвета (Ковалев, 1985), и черный оксид магнетит Fe_3O_4, способный накапливаться в Fe-Mn конкрециях (Пухов, 2002).

В гидроморфных почвах с переменным редокс режимом помимо устойчивых Fe(II)-минералы (часто литогенных) сезонно образуются и Fe(II)-эфемеры. В сильноожелезненных почвах в период снижения E_H образуются Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды или грин раст. Они изучены хуже стабильных Fe(II)-соединений, так как требуют сохранения восстановительных условий при анализе.

Обратимся к устойчивым Fe(II)-минералам в гидроморфным почвам.

Гидрогенный магнетит

Магнетит в почвах может быть разного происхождения. Во-первых, крупнозернистый литогенный магнетит, унаследованный от материнской породы. Во-вторых, дисперсный

педогенный магнетит, характерный для автоморфных, например, черноземных почв. В-третьих, криогенный магнетит, характерный для мерзлотных почв Сибири. Его также находят зимой в торфяниках. И, наконец, гидрогенный супердисперсный магнетит, который образуется в результате биогенной диссимиляционной редукции гидроксидов Fe(III) в водонасыщенных осадках и переувлажненных почвах (Lovley, 1995, 2001; Fredrickson et al., 1998).

Соотношение между литогенным и педогенным магнетитом, подсчитанное на основе магнитной восприимчивости гранулометрических фракций автоморфной бурой почвы, дано на рис. 15.

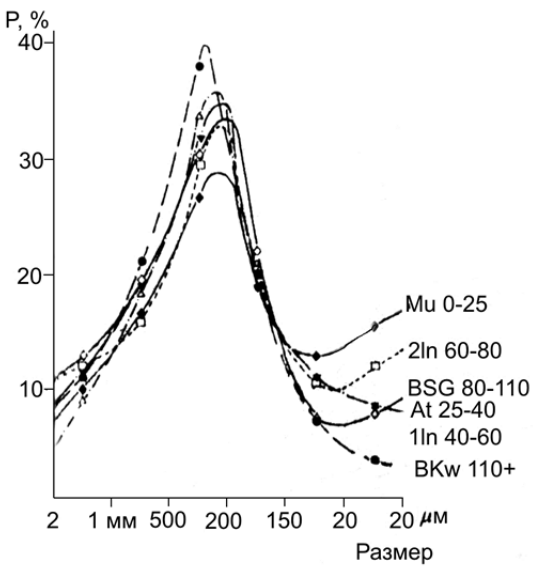

Рис. 15. Доля магнетита, содержащаяся в гранулометрических фракциях бурой почвы, Аберденшир, Великобритания (Mullins, 1977).

В горизонте BKw (глубже 110 см) доля крупного (литогенного) магнетита, приуроченного к крупнопылеватой фракции 200–500 мкм, достигает максимума. Напротив, в

гумусовом горизонте (0–25 см) возрастает доля тонкого (педогенного) магнетита размером 20–50 мкм (Mullins, 1977).

Химический синтез магнетита. Детальные исследования новообразованных соединений железа с последующим термодинамическим расчетом провели Бриннан и Линдсей (Brennan, Lindsay, 1998). В специальном реакторе изучали продукты растворения рентгеноаморфной гидроокиси железа $Fe(OH)_3$, гематита αFe_2O_3 и почв с высоким содержанием $C_{орг}$ в переменных редокс условиях. Редокс потенциал выражался как (*pe* + pH). Уменьшение редокс потенциала в суспензии оксидов железа достигалось добавлением H_2 в присутствии Pt-катализатора.

Редукция суспензии оксидов железа привела к их растворению и последующему осаждения двух разных продуктов. При малом добавлении кислорода (0.2 мл O_2 в воздухе) образовался кристаллический магнетит Fe_3O_4, а при сильной аэрации (15 мл O_2 в воздухе) осадок был представлен рентгеноаморфным Fe_3O_4. Уравнение регрессии для кристаллического магнетита в координатах ($\log Fe^{2+}$ + 2pH) ~ (*pe* + pH) записывается так:

$$\log Fe^{2+} + 2pH = 11.90 - 0.67\ (pe + pH).$$

Наклон прямой (-0.67) отражает состав минерала, содержащего один ион Fe^{2+} на два иона Fe^{3+}, т.е. $FeOFe_2O_3$. Магнетит образуется при низком значении редокс потенциала (*pe* + pH) = 2.3–2.5 (рис. 16).

Добавление кислорода (15 мл O_2) увеличило pH с 2.2 до 3.7 и перенасытило суспензию Fe^{2+} относительно магнетита. Немедленно за этим суспензия изменила цвет с темно-коричневого до зеленого, отражая образование грин раста. Дальнейшее насыщение кислородом сдвинуло точки растворимости вдоль прямой на рис. 16, которая легла выше изотермы кристаллического магнетита. Этот результат отражает осаждение минерала более растворимого чем магнетит, но с

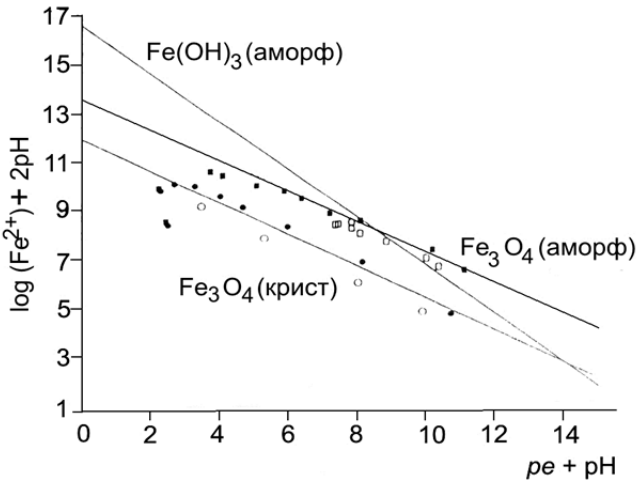

Рис. 16. Продукты редукции аморфной гидроокиси железа $Fe(OH)_3$: кристаллический и рентгеноаморфный магнетит Fe_3O_4 (Brennan, Lindsey, 1998).

тем же самым отношением Fe^{2+} : Fe^{3+}. Это подтверждено углом наклона (-0.64) прямой изотермы окисления Константу растворимости магнетита $\log K^0$ подсчитывали, используя измеряемые характеристики: Fe^{2+}, *pe* и pH

$$\log K^0 = 2\,(pe + pH) + 6\,pH + 3\,\log Fe^{2+}.$$

Образование кристаллического магнетита отвечает значению $\log K^0$ =35–36, что согласуется с литературными данными. Для рентгеноаморфного магнетита Fe_3O_4(аморф) константа растворимости выше, 40–41. В отличие от кристаллического магнетита, который образуется при (*pe* + pH) ~3.6, рентгеноаморфный магнетит образуется при более высоком значении потенциала (*pe* + pH), в широком интервале от 5 до 11, т.е. вблизи пересечения с линией аморфной гидроокиси железа (Brennan, Lindsey, 1998). При дальнейшем росте редокс потенциала (*pe* + pH) рентгеноаморфный магнетит полностью растворяется.

Гидромагнетит с химической формулой $Fe_3(OH)_8$ раньше идентифицировали как одну из форм грин раста (Schwertmann, Taylor, 1989). Структурно это разные минералы, но у них есть сходство: зеленый цвет. Действительно, даже у кристаллического магнетита красноцветность, выраженная в оптической системе CIE-*L*a*b**, очень низкая и, по нашим данным, составляет $a^* = 1$, против ~16 у гематита и ~6 у гетита. Таким образом, редукция в гидроморфных почвах гематита и гетита и новообразование супердисперсного магнетита резко снижают красноту почв и могут быть одной из причин сизого цвета оглеенных горизонтов.

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) (Tronc et al., 1992). Магнетит был единственным продуктом реакции при низком отношении 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 образовывались грин раст и сидерит (Taylor, 1980).

Биологический синтез магнетита. Генезис биогенного магнетита пока мало изучен. Микроорганизмы участвуют, главным образом, в редукции гидроксидов Fe(III), а также обеспечивают необходимые значения *pe* и pH (Bell et al., 1987). В отсутствии комплексообразующих лигандов биогенное Fe(II), сорбированное на рентгеноаморфных гидроксидах железа, за счет твердофазной конверсии приводит к образованию магнетита.

В опытах микробиологов (Fredrickson et al., 1998) доказано, что ультрадиспресный магнетит представляет собой конечный продукт биологической диссимиляционной редукции гидроксидов Fe(III). Биогенный магнетит не содержит клеток бактерий и имеет размеры 10–50 нм в диаметре, причем доминируют самые тонкие кристаллы. Это означает, что боль-

шинство кристаллов магнетита находится в суперпарамагнитном состоянии, так как критический диаметр стабильных однодоменных частиц >30 нм. Магнитный анализ показал, что ~96% биогенного магнетита находится в суперпарамагнитном состоянии (Moskowitz et al., 1989).

В результате биогенной редукции гидроксидов Fe(III) магнетит образуется не всегда. Многое зависит от состава буфера, в котором идет биологический процесс. Само внесение буфера совершенно необходимо для протекания биогенного процесса редукции и противостояния сдвигам pH и E_H, вследствие развития этой реакции. Сдвиг физико-химических характеристик обусловлен принципом Ле Шателье, согласно которому в результате воздействия на систему равновесие смещается в направлении, уменьшающем оказанное воздействие. В почвах роль буфера выполняют глинистые минералы, гумусовые кислоты и другие компоненты.

Хотя образование биогенного магнетита в ходе диссимиляционной редукции гидроксидов Fe(III) напоминает абиогенную реакцию Fe(II) с Fe(III), метаболизм железоредуцирующих бактерий влияет больше, чем внесение Fe(II) стимулирует химическое образование магнетита. Во время одного из опытов развитие редуцирующих бактерий привело к росту pH с 6.7 до 8.2. Хотя химическому образованию магнетита способствует значительный рост pH, его увеличение в стерильной среде до 8.5 не привело к образованию магнетита, несмотря на присутствие Fe(II) (Fredrickson et al., 1998).

Метаболизм Fe(III)-редуцирующих бактерий необходим для образования магнетита, так как он создает локальные зоны на поверхности гидроксида Fe(III), где и синтезируется минерал. Для его образования требуются источники Fe(II) и Fe(III), а также подщелачивание, так как для этой реакции необходимы OH^- группы

$$2OH^- + Fe^{2+} + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O.$$

Окисление органического вещества, сопряженное с редукцией гидроксидов железа, приводит к образованию Fe^{2+} и ионов гидроксила:

$$16CH_3COO^- + 8Fe(OH)_3 \rightarrow 8Fe^{2+} + 2HCO_3^- + 15OH^- + 5H_2O.$$

В условиях высокой концентрации гидрокарбоната, образование Fe^{2+} и увеличение pH может стимулировать образование сидерита

$$OH^- + 8\ Fe^{2+} + HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + 5H_2O.$$

Сидерит и магнетит конкурируют друг с другом. Этим можно объяснить новообразование обоих минералов при росте редуцирующих бактерий в гидрокарбонатном буфере.

Тот факт, что в абиогенном контроле аморфная гидроокись за время опыта не трансформируется в магнетит и, напротив, биогенное образование минералов идет быстро и синхронно окислению органического вещества, говорит о вкладе микробов в синтез Fe(II)-минералов. Биогенный магнетит образуется только при участии антрахинона как электронного челнока.

Изучена редукция аморфной гидроокиси железа бактериями *Shewanella putrefaciens*. Она усиливается в присутствие таких комплексирующих Fe(III) лигандов, как гидрокарбонат и фосфат. В их отсутствии биогенное Fe(II) прочно сорбируется на частицах аморфной гидроокиси, вызывая твердофазную конверсию в магнетит или грин раст. Это существенно влияет на результаты биоминерализации при участии диссимиляционных металлоредуцирующих бактерий, как в природных, так и в техногенных ландшафтах.

Устойчивость магнетита в почвах зависит от многих факторов, включая pH, *pe* и CO_2. Его образование инициирует высокое содержание ретгеноаморфных гидроксидов железа, а ингибирует высокое содержание фосфора. Согласно термодинамике, при атмосферной концентрации CO_2 магнетит превращается в сидерит, когда величина (*pe* + pH) снижается до 2.2. Хотя микробная редукция магнетита термодинамиче-

ски благоприятна в узком интервале pH, его стабильность сильно зависит от концентрации таких ионов, участвующих в образовании комплексов, как HCO_3 и PO_4.

В лаборатории биогенный грин раст в присутствии лепидокрокита (как источника железа) превращается в магнетит (Ona-Nguema et al., 2002). Это происходит сразу после прекращения бактериальной редукции лепидокрокита (рис. 17).

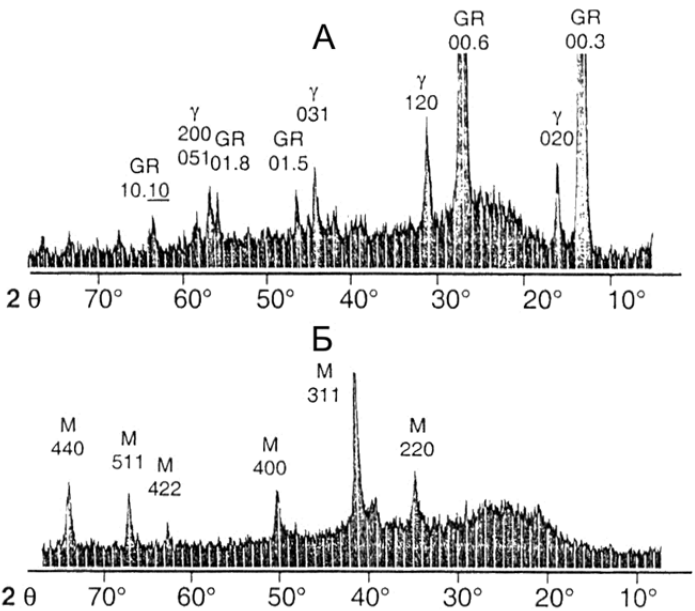

Рис. 17. Рентген-дифрактограммы продуктов бактериальной редукции лепидокрокита при концентрации 300 мМ. А – после 3 сут биоредукции; Б – после 6 сут биоредукции. GR – грин раст; γ – лепидокрокит; М – магнетит (Ona-Nguema et al., 2002).

Магнетит как продукт неполного восстановления Fe(III) неустойчив в присутствии органического вещества как донора электронов. Термодинамический расчет показывает, что при дальнейшей редукции при нейтральном pH из магнетита образуется сидерит и/или вивианит (Fredrickson et al., 1998).

Для гидрогенных почв наиболее вероятно образование биогенного суперпарамагнитного магнетита по схеме Лавли за счет твердофазного превращения сорбированного Fe(II) на поверхности аморфных гидроксидов Fe(III).

Редукция магнетита. Хотя гидрогенный магнетит часто рассматривают как конечный продукт диссимиляции гидроокиси железа, Костка и Нильсон показали (Kostka, Nealson, 1995), что магнетит редуцируется бактериями *Shewanella putrefaciens* в гидрокарбонатном буфере при начальном pH 5.0–6.5 в согласии с равновесной термодинамикой.

Фредриксон и др. (Fredrickson et al., 1999) выполнили термодинамический расчет, чтобы установить, достаточно ли энергии в реакции с образованием магнетита как конечного продукта биогенной редукции гидроокиси железа. Реакция редукции магнетита при участии лактата записывается как

$$2FE_3O_4 + CH_3CHOHCOO^- + 11H^+ = 6FE^{2+} + CH_3COO^- + \\ + HCO_3^- + 6H_2O.$$

Для этой реакции $\Delta G^0 \approx 0$, значит равновесие неустойчиво. Высокая зависимость произведения растворимости от активности $[Fe^{2+}]$ и $[H^+]$ объясняет неопределенность опытных результатов. Эти особенности согласуются с опытными данными Костки и Нильсона (Kostka, Nealson, 1995). В опытах Фредриксона и др. (Fredrickson et al., 1998) активность $[Fe^{2+}]$ была высокой (от 1.9×10^{-3} до 1.53×10^{-5}) и перенасыщенной по отношению к магнетиту. При этом доля энергии, остающейся у лактата, достаточна для обеспечения редукции магнетита, которая прекращается, как только химическая энергия лактата исчерпывается.

Сидерит и Fe^{2+}-кальцит

Сидерит. Карбонат железа $FeCO_3$ относится к группе кальцита. В его составе часто в небольшом количестве присутствует Ca, особенно когда сидерит представляет собой продукт замещения кальцита. Цвет частиц сидерита от светло- до темно-коричневого. Карбонат железа чаще образуется

в торфяных почвах, чем в минеральных. Его образование связывают с бактериальным разложением органического вещества, совмещенного с диссимиляционной редукцией железа в слабощелочной среде (Pye et al., 1990).

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

Важные микробиологические исследования провела Заварзина (2001). Она изучала влияние физико-химических условий на образование Fe(II)-минералов при росте бактерий *D. Thermacetophila*. Меняли содержание CO_2 в газовой фазе и соотношение газовой и жидкой фаз. После 14 сут инкубации в присутствии 100% CO_2 восстановилось более половины исходной гидроокиси железа. Мессбауэровские спектры показали, что на третьи сутки начинается образование магнетита, а на четвертые – сидерита (рис. 18).

Кроме того, изучено влияние соотношения твердой и жидкой фаз на образование Fe(II)-минералов в зависимости от стартового содержания гидроокиси железа при постянном соотношении газовой и жидкой фаз (40 : 20 мл) в атмосфере $N_2 + CO_2$ (Заварзина, 2001). Образование магнетита наблюдалось при значительном избытке аморфной гидроокиси железа. Если ее количество уменьшалось в 2–4 раза, то восстановленной фазой был сидерит, что связано с относительным увеличением концентрации CO_2 и снижением E_H (таблица 7).

В условиях мощного переувлажнения карбонаты в почвах полностью растворяются. Но слабый гидрогенез, сохраняя карбонаты, влияет на их состав. Ожелезненный кальцит достаточно сложно выявить в почвах. Данная разновидность кальцита (в отличие от магнезиального кальцита) отсутствует в авторитетной сводке, опубликованной в 1989 г. (Doner, Lynn, 1989).

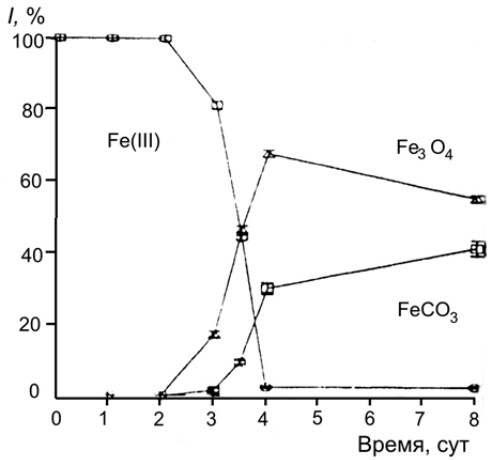

Рис. 18. Относительные интенсивности мессбауэровских спектров исходной аморфной гидроокиси железа Fe(III) и новообразованных минералов: магнетита Fe_3O_4 и сидерита $FeCO_3$ – в зависимости от длительности биологического опыта (Заварзина, 2001).

Таблица 7. Зависимость отношения минералов после 14 дней инкубации *D. thermacetophila* от стартового содержания исходной аморфной гидроокиси Fe(III) при содержании в газовой фазе CO_2 20% (Заварзина, 2001)

Содержание аморфной гидроокиси Fe(III), мМ Fe(III)/л	Относительные интенсивности парциальных спектров атомов ^{57}Fe, %		
	аморфная гидроокись Fe(III)	магнетит Fe_3O_4	сидерит $FeCO_3$
180	10 ± 1	85 ± 2	5 ± 1
90	11 ± 1	79 ± 2	10 ± 1
45	67 ± 1	Нет	33 ± 2
22.5	73 ± 1	Нет	27 ± 1

Мы выявляли Fe^{2+}-кальцит в почвах по двум признакам. Первый, косвенный, – высокая величина отношения $Fe_{окс} : Fe_{дит} > 0.2$, нехарактерная для кальцитсодержащих почв. Но такой же эффект дает и сидерит $FeCO_3$ (Водяницкий, 2003).

Поэтому требуется прямое инструментальное доказательство. Оно достигается применением электронной просвечивающей микроскопии. Микродифракция электронов доказы-

вает, что кристаллическая решетка частиц принадлежит кальциту, а на его энергодисперсионных спектрах имеется два пика: основной от Ca и дополнительный от Fe.

Железистый кальцит обнаружен нами в гумидном ландшафте в материнской породе, содержащей карбонаты (Пинежский район, Архангельская область). В катене Голубино в разрезе, вскрытом в нижней части склона в переувлажненных условиях, карбонатная порода обогащена кальцитом. Значение $Fe_{окс} : Fe_{дит} = 0.29$ нехарактерно для кальцитсодержащих образцов и говорит о заметном содержании реакционно способного Fe(II). Вероятно, источником Fe(II) в этой увлажненной почве является Fe(II)-кальцит.

Его ранее обнаружили прямым методом рентгенфлуоресцентного анализа, совмещенного с электронной просвечивающей микроскопией кальцита в буроземе грубогумусном оподзоленном в том же Пинежском районе (Водяницкий, Горячкин, Лесовая, 2003). Кальцит здесь ожелезненный, содержащий до 5% примеси Fe^{2+}. Высокое значение $Fe_{окс} : Fe_{дит} = 0.28$ говорит о влиянии активного Fe^{2+} в составе кальцита. Железосодержащий кальцит Fe^{2+}-$CaCO_3$ не является устойчивым минералом. При развитии восстановительных условий он распадается; при этом карбонаты в виде ионов мигрируют, а из Fe^{2+} в период подъема E_H образуется гетит.

Вивианит

Вивианит – это распространенный фосфат железа с химической формулой $Fe_3(PO_4)_2$. Обычно часть Fe^{2+} окислена до Fe^{3+}. В свежем виде его частицы бесцветные и прозрачные, при окислении на воздухе они темнеют, в почвах окисленный вивианит имеет цвет синий. Вивианит образуется в болотных почвах (Postma, 1981). Иногда он накапливается в таких значительных количествах, что его залежи используют в качестве местного фосфорного удобрения. Обогащенность торфов фосфором служит предпосылкой образования фосфатов железа.

Для торфов характерны сидерит-вивианит ассоциации. В болотах Белоруссии вивианиты и сидериты обнаруживаются очень в узком интервале pH 7.3–7.4, а при 7.2 их нет (Ковалев, 1985).

В гетитовой суспензии в присутствии *S. algae* сначала образуется вивианит, а затем – смесь вивианита с сидеритом. В отсутствие хинонов, которые выполняют функцию электронного челнока, и фосфора сидерит был единственным кристаллическим продуктом растворения гетита αFeOOH. Наличие фосфора и низкая концентрация Fe(II) в растворе приводят к осаждению вивианита, а высокая концентрация Fe(II) – к совместному образованию вивианита и сидерита. Вивианит устойчивее сидерита, так как его растворимость при концентрации P 4мМ ниже, чем сидерита (Roden, Urrutia, 2002).

Соотношение между общим содержанием Fe^{2+} и водного PO_4^{3-} в ходе биоредукции гетита и гематита согласуется с моделью осаждения вивианита и сидерита (рис. 19) (Zachara et al., 1998).

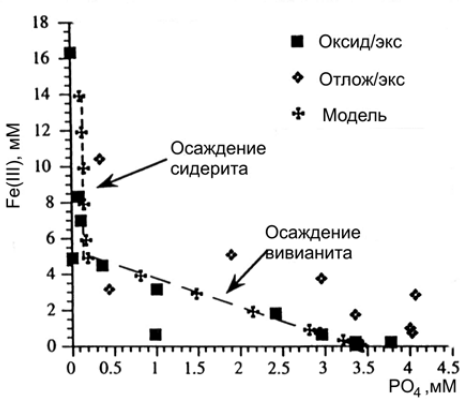

Рис. 19. Модельные и экспериментальные данные связи общего Fe^{2+} (растворимого 0.5 н. HCl) с содержанием водных фосфатов. Модельные данные получены путем определения Fe^{2+} в среде гидрокарбонатного буфера (pH 6.9; I = 0.1), содержащего 3.5 мМ P. Величина PO_4 на оси абсцисс представляет остаток в растворе после внесения данной концентрации Fe^{2+}. Различаются области активного осаждения сидерита (PO_4 < 0.2 мМ) и вивианита (PO_4 > 0.2 мМ) (Zachara et al., 1998).

Согласно модели, выпадение осадков сидерита и вивианита начинается после перенасыщения раствора Fe^{2+}. Вивианит был единственной фазой пока все содержание внесенного P не израсходовалось. При высокой концентрации Fe^{2+} > 5мМ совместно с вивианитом осаждался и сидерит. Последовательное осаждение минералов отражается двумя различными прямыми на рис. 19. Небольшое изменение pH среды вызывает существенное изменение растворимости фосфатов железа.

Диаграммы устойчивости Fe(II)-минералов

Обобщенно устойчивость минералов представляют в виде диаграмм устойчивости в координатах основных физико-химических параметров, в частности E_H–pH и [Fe]–E_H. Хотя такие обобщенные диаграммы, построенные на основе термодинамических расчетов, могут не согласовываться с реальными условиями из-за не учета дополнительных факторов (влияния железа, гидрокарбонатов, фосфатов и т.п.), все же они могут быть полезны для ориентировочной идентификации состава минералов железа в почвах. Для нас 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 выявление 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) и воспроизводится до сих пор в современных пособиях (Заварзин, Колотилова, 2001). Согласно ей (рис. 20) 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, где фактически образуется магнетит в опытах Фредриксона (Fredrickson et al., 1998). Видно, что магнетит попадает в теоретическую область стабильности сидерита. Данная диаграмма не согласуется с тем фактом, что магнетит представ-

ляет собой только частично восстановленный минерал, тогда как в сидерите Fe полностью восстановлено. Как уже отмечалось, сидерит стабилен при более низком значение E_H, чем магнетит (Fredrickson et al., 1998, Roh et al., 2003).

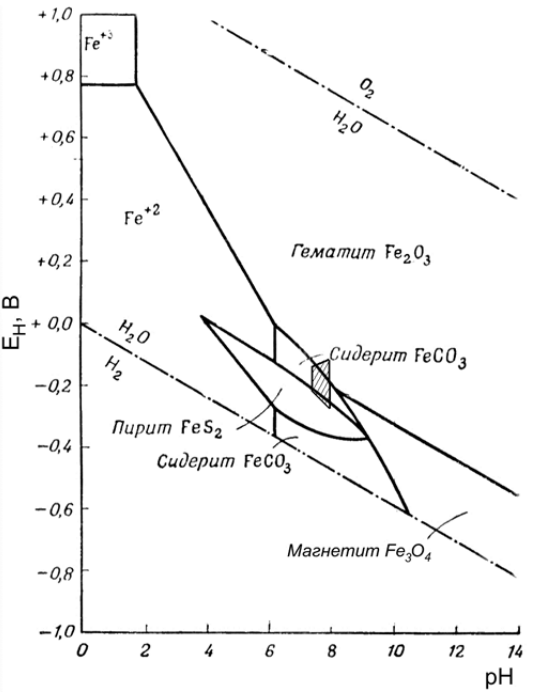

Рис. 20. Поля стабильности гематита, магнетита, сидерита и пирита при 25ºС и давлении 1 атм. Содержание CO_2 1М, серы 10^{-6} М, активность Fe(II) 10^{-6} М (Дегенс, 1967). Заштрихованная трапеция отражает область стабильности биогенного магнетита в опытах Фредрискона и др. (Fedrickson et al., 1998).

На современной диаграмме (рис.20) фактические условия образования и сохранения Fe(II)-минералов: магнетита, сидерита и вивианита – согласуются с термодинамикой. Однако новая диаграмма не безупречна в геохимическом смысле. На ней область сидерита простирается вплоть до pH 10.

Между тем геохимики установили, что из почвенного раствора, содержащего гидрокарбонат кальция, карбонаты осаждаются в нейтральной и слабощелочной среде до pH 8.5 (Перельман, Касимов, 1999). При более высоком pH почвенно-грунтовые воды характеризуются как содовые, и из них

выпадает в осадок карбонат натрия Na_2CO_3. Геохимики установили, что поведение Ca(II) и Fe(II) сходно, но резко отлично от поведения Na(I) (Перельман, Касимов, 1999). В связи с этим, на диаграмме (рис. 21) мы область устойчивости сидерита ограничиваем значениями pH < 8.5.

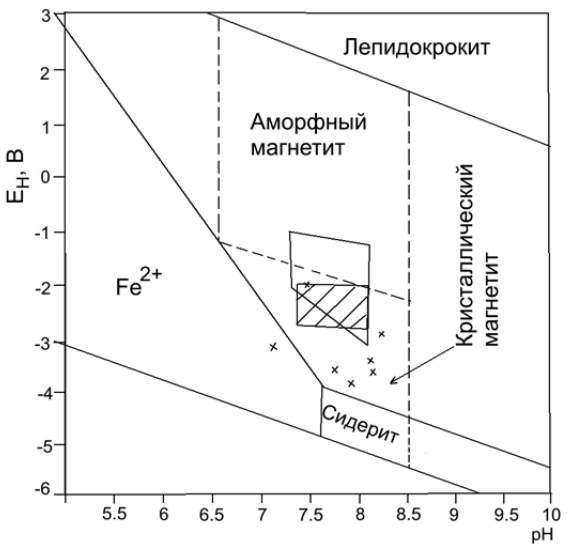

Рис. 21. Поля стабильности лепидокрокита, магнетита и сидерита в координатах E_H–H в системе H_2O–Fe–CO_2 при 25ºC и давлении 1 атм. Парциальное давление O_2 10^{-2} атм, активность Fe(II) 10^{-6} M (по Roh et al., 2003 с дополнением). Пунктиром показана граница устойчивости сидерита при pH < 8.5. Область стабильности магнетита ограничена пунктиром при pH > 6.5. Разделение областей устойчивости магнетита на «аморфный» и кристаллический выполнена по условию (*pe* + pH) = 5 (Brennan, Lindsey, 1998). Заштрихованный прямоугольник отражает область стабильности биогенного магнетита (Roh et al., 2003). Трапеция отражает область стабильности биогенного магнетита (Fedrickson et al., 1998). Крестики относятся к абиогенному грин расту, одному или вместе с сидеритом (Taylor, 1980).

На этой диаграмме мы разделили зону устойчивости магнетита на две области: «аморфного» и кристаллического магнетита – по границе (*pe*+ pH) = 5 (Brennan, Lindsey, 1998). На диаграмму (рис. 21) нанесли области стабильности биоген-

ного магнетита, полученные в опытах Рога и др. (Roh et al., 2003) и Фредриксона и др. (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.

Особый интерес представляет область стабильности грин раста. В связи с этим на диаграмму нанесли точки, относящиеся к абиогенному карбонатному грин расту, синтезированному в опытах Тейлора (Taylor, 1980). Карбонатный грин раст занимает область устойчивости кристаллического магнетита, в который он и превращается в ходе старения и окисления (Taylor, 1980). Это согласуется с данными Фредриксона и др. (Fredrickson et al., 1998) о синтезе фосфатного грин раста при значениях pH и *pe*, типичных для магнетита. В то же время область устойчивости карбонатного грин раста оказалось далеко отделенной от области лепидокрокита – продукта окисления грин раста в Фужере, Франция (Trolard et al., 1997). Видимо, сказывается большое разнообразие свойств грин растов с разным типом анионов.

Глава 8. ЭФЕМЕРНЫЕ Fe(II)-МИНЕРАЛЫ ГИДРОМОРФНЫХ ПОЧВ

Эфемеры Fe(II) – характерные соединения железа гидроморфных почв. Их появление и исчезновение отражают динамику редокс процессов и тем самым цикл Fe в оглеенных почвах.

У эфемеров Fe(II) сизый цвет, часто именно они обеспечивают холодный тон оглеенного горизонта. В современной почвенной литературе, а также в Международной базе почвенных данных (World reference …, 1998) Fe(II)-эфемеры поличили название «green rust» – зеленая ржавчина. В настоящее время установлено, что грин раст минералогически представлен Fe(II)/Fe(III) двойными слоистыми гидроксидами (Trolard, Bourrie, 2008, 2012).

Все эфемерные грин расты относятся к тригональной системе. Их подразделяют в зависимости от химического состава межслоевых анионов на карбонатные, сульфатные, гидроксильные и др. Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды различаются также по отношению Fe(II)/Fe(III), т.е. по степени окисленности железа.

Оба термина «Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды» и «грин раст» используются в литературе равноправно. Первый предпочитают минералоги. Термин “грин раст” признан почвоведами (World reference…, 1998), оставим его при цитировании соответствующих источников.

Почвенный гидроксильный Fe(II)/Fe(III)-минерал из большой группы двойных слоистых гидроксидов (эфемерный грин раст) в 2004 г. назван “фужеритом” (fougerite) по названию города Фужер в Бретани (Франция), вблизи которого в гидроморфной камбисоли он был детально изучен (Christiansen et al., 2009; Trolard, Bourrie, 2006, 2008, 2012).

В настоящее время известно много природных двойных слоистых гидроксидов, большинство которых сдержит магний, алюминий и железо, основные межслоевые анионы в

них: OH^-, Cl^-, Многие получили официальный статус, среди них гидротальки т $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3^{2-} \cdot 4H_2O]$, пироаурит $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3^{2-} \cdot 4H_2O]$, айоваит $[Mg_4Fe_2(OH)_{10}] \cdot [Cl^- \cdot 2H_2O]$ (Минералогическая энциклопедия, 1985; Trolard, Bourrie, 2012).

В отличие от слоистых алюмосиликатов с отрицательным электрическим зарядом и с высокой емкостью катионного обмена, у двойных слоистых гидроксидов железа положительный заряд и высокая емкость анионного обмена при нейтральном pH. Их иногда именуют “анионные глины” (anionic clays), подчеркивая слоистую структуру с высокой емкостью анионного обмена. Отличительная способность анионных глин – неустойчивость в окислительной среде.

Исследуют Fe(II)-эфемеры химическими и минералогическими методами.

Химический анализ подвижных соединений Fe(II)

Химический анализ дает только косвенную информацию о количестве Fe(II)-эфемеров в гидроморфных почвах. Хотя с помощью химических экстракций нельзя получить сведений о структуре Fe(II)-эфемеров, химический анализ подвижных соединений Fe(II) имеет диагностическое значение для гидроморфных почв и его широко применяют благодаря простоте.

После длительных поисков подходящего реагента почвоведы остановились на сернокислой вытяжке (1 н. или 0.1 н.). Считалось, что 1 н. H_2SO_4 хорошо растворяет вторичные соединения железа, не затрагивая более стойких минералов (Веригина, 1953). Кинетические опыты показывают непрерывный рост содержания Fe(II) и Fe(III) в вытяжке со временем. Поэтому волевым порядком обработку ведут 2 ч по Веригиной или 5 мин по методу Казариновой–Окиной (Александрова, Найденова, 1976).

Эти методы основаны на образовании α,α’-дипиридилом с двухвалентным железом комплексного соединения, окра-

шенного в яркий красный цвет. Это соединение очень устойчиво в интервале pH 3.5–8.5, а интенсивность окраски пропорциональна концентрации Fe(II) в растворе. В другой части вытяжки Fe(III) восстанавливают солянокислым гидроксиламином и, добавляя с α,α'-дипиридил, определяют величину $Fe_{общ}$. По разнице ($Fe_{общ}$ – Fe(II)) подсчитывают содержание в растворе Fe(III). Анализируют только свежую нерастертую почву немедленно после доставки образца в лабораторию, что сохраняет железо в восстановленной форме (хотя бы частично).

Но для водонасыщенных оглеенных образцов такие меры предосторожности не достаточны. Исследователи концентрируют усилия по максимальному сохранению восстановленного состояния железа на всех этапах подготовки образца и проведения анализа. В этом отношении полезен опыт микробиологов, работающих с анаэробными микроорганизмами в почвах и осадочных породах. Они используют не сернокислую вытяжку, а более привычную для современных почвоведов – обработку кислым оксалатом аммония.

Микробиологи широко применяют азот для предотвращения контакта образца и раствора оксалата аммония с кислородом воздуха (Phillips, Lovley, 1987). Одну из бутылок объемом 25 мл с магнитной мешалкой внутри в потоке азота закрывают резиновой пробкой и взвешивают. Затем в потоке азота образец влажного осадка пластиковым шприцом вносят в бутылку, снова запечатывают пробкой и взвешивают для определения массы образца. Раствор оксалата аммония (28 г/л) и щавелевой кислоты (15 г/л) вносят в 160 мл бутылку и обрабатывают азотом для удаления кислорода, после чего бутылку запечатывают резиновой пробкой. Затем пластиковым шприцом под струей азота переносят 10 мл раствора оксалата в бутылку с почвой. После обработки почвы оксалатом в темноте с помощью пластикового шприца в потоке азота отбирают 0.1 мл экстракта. Он немедленно впрыскива-

ется в аэробный раствор феррозина (10 мл раствора феррозина, взятого в концентрации 1 г/л). Феррозин применяют в качестве спектрофотометрического реагента для определения железа (Stookey, 1970). Раствор феррозина находится в буфере с pH 7. Затем раствор пропускают через фильтр 0.2 мкм и на спектрофотометре сразу измеряют абсорбцию при 562 нм для подсчета количества Fe(II). Общее содержание Fe в экстракте определяют обычным способом, восстанавливая до Fe(II) солянокислым гидроксиламином, а количество Fe(III) узнают по разнице.

Описанную анаэробную методику сравнивали с аэробной экстракцией, когда кислород воздуха из колбы не удаляется (Phillips, Lovley, 1987). Образцы водонасыщенных осадков эстуария р. Потомак, США поднимали на поверхность драгой, закупоривали в консервную банку и после доставки в лабораторию переносили в литровые бутылки в потоке смеси 93% N_2 и 7% CO_2. Образцы сохраняли в таких анаэробных условиях не менее 3 сут при комнатной температуре. Для сравнения часть редуцированных осадков перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре более часа. В результате окисления образцы приобрели бурый цвет в отличие от оливково-серых редуцированных осадков.

Ааэробный метод не приемлем для оксалатной экстракции Fe(II) и Fe(III) из редуцированных водонасыщенных осадков и почв (таблица 8). Двухвалентное железо практически исчезает при аэробной экстракции железа из осадка. Напротив, при проведении опыта в анаэробных условиях доля Fe(II) достигает почти половины от $Fe_{общ}$. Это показывает эффективность аэробной экстракции железа.

Для контроля сульфат аммония Fe(II) обрабатывался методом анаэробной экстракции. Все внесенное Fe(II) сохранилось; следовательно, анаэробная техника предотвращает окисление Fe(II).

Таблица 8. Сравнение аэробной и анаэробной 4-часовой экстракции оксалатом аммония редуцированных водонасыщенных осадков, мкмоль/г (Phillips, Lovley, 1987)

Метод экстракции	Fe(II)	Fe(III)	Fe общ
Аэробный	3	345	348
Анаэробный	203	281	484

Таблица 9. Содержание форм Fe в оксалатной вытяжке окисленных и редуцированных осадков в виде свежих, замороженных и высушенных на воздухе образцов, мкмоль/г (Phillips, Lovley, 1987)

Тип осадка	Обработка	Fe(II)	Fe(III)	$Fe_{общ}$
Окисленный	Свежий	10	414	424
	Замороженный	3	376	379
	Высушенный	3	348	351
Редуцированный	Свежий	183	303	486
	Замороженный	79	412	491
	Высушенный	43	451	494

Высушивание на воздухе или замораживание как альтернативные методы хранения образцов не пригодны (таблица **9**). При таких способах хранения восстановленных образцов Fe (II) окислялось.

Это исследование показывает, что железо оксалатом должно экстрагироваться из свежих, влажных образцов для получения точного количества Fe(II). Есть также предложение хранить замороженные образцы в азоте, что предотвращает и окисление Fe(II) и редукцию Fe(III) (Phillips, Lovley, 1987).

Таким образом, анаэробная методика дает возможность определять содержание и долю Fe(II) в водонасыщенных оглеенных горизонтах, что особенно важно при режимных наблюдениях, сопровождаемых мониторингом величин pH и E_H в гидрогенных почвах.

Минералогические методы изучения Fe(II)-эфемеров

Грин раст очень быстро окисляется на воздухе, что создает большие трудности при его изучении минералогическими методами.

Основные методы анализа грин растов – это рентген-дифрактометрия, мессбауэровская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и, наконец, недавно появившийся синхротронный рентгеновский анализ.

Раньше всего начали применять рентгеновский анализ. Но съемка препаратов, принятая при рутинном анализе, для эфемерного грин раста не пригодна. Так, стандартный препарат на стеклянной пластинке для рентген-дифрактометрии, быстро теряет зеленый цвет, что говорит об окислении грин раста. Поэтому приборы снабжают особыми приспособлениями для анализа влажных и суспензированных образцов.

При рентген-дифрактометрии суспензию грин раста помещают в вакуумную ячейку внутри камеры гониометра. При увеличении внешнего давления до 15–20 торр вода из ячейки испаряется, и образец сохраняется стабильным, что позволяет получить воспроизводимую рентгеновскую дифрактограмму грин раста (One-Nguema et al., 2002).

Влияние состава водной суспензии грин раста на рентген-дифрактограмму изучали в работе (Lewis, 1997). Важной оказалось роль концентрации [Fe^{2+}] в растворе. В камере с исходной суспензией воздух был заменен на азот, а после отбора 10 мл суспензии объем камеры заполнялся 10 мл воды. В результате разбавления раствора, концентрация [Fe^{2+}] уменьшилась, что привело к частичному распаду грин раста и его окислению до лепидокрокита (рис. 22).

Второе разбавление суспензии привело к дальнейшему распаду системы. После третьего разбавления из-за снижения концентрации Fe^{2+} пик грин раста пропал, а единственной фазой остался лепидокрокит (Lewis, 1997).

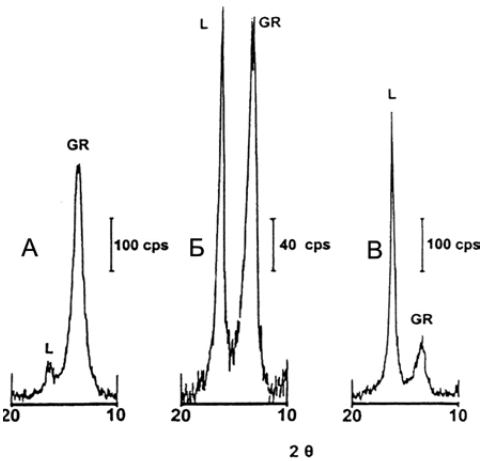

Рис. 22. Рентгендифрактограммы хлоридного грин раста: А – исходного; Б – после первого разбавления суспензии; В – после второго разбавления суспензии. GR – грин раст; L – лепидокрокит (Lewis, 1997).

Меры предосторожности принимаются и при мессбауэровской спектроскопии грин раста (One-Nguema et al., 2002). С ее помощью устанавливают состав и химическую формулу соединения. При температуре жидкого азота спектр грин раста состоит только из дублетов (рис. 23). Мессбауэровский спектр 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 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, в сульфатном ~33, в перхлоратном ~40% Fe(III) (Lewis, 1997). Из этих данных следует следующий химический состав грин растов. Хлоридный грин раст: $[Fe^{III}Fe^{II}_3(OH)_8]$ $[Cl^-]$, сульфатный $[Fe^{III}Fe^{II}_2(OH)_6]$ $[SO_4^{2-}]$, перхлоратный $[Fe^{III}Fe^{II}_{1.5}(OH)_5]$ $[ClO_4^-]$.

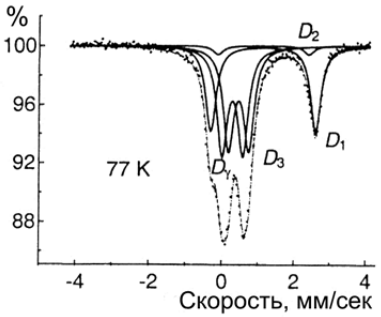

Рис. 23. Мессбауэровский спектр при 77 К смеси исходного лепидокрокита и образованного из него грин раста. Экспериментальный спектр расщеплен на 4 дублета: D_1, D_2 и D_3, принадлежащих грин расту; D_4 – принадлежащего лепидокрокиту (One-Nguena, 2002).

Просвечивающая электронная микроскопия четко различает кристаллы грин раста по характерной гексагональной форме, а также по индивидуальному характеру картины микродифракции электронов (рис. 24).

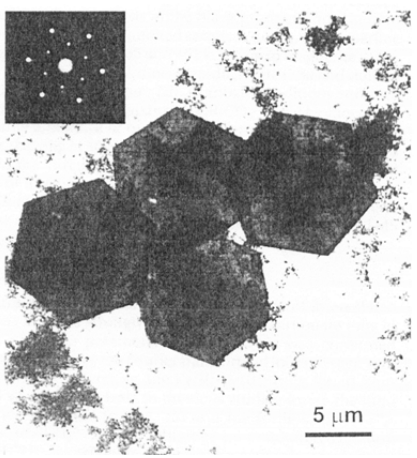

Рис. 24. Электронно-микроскопическое изображение гексагональных кристаллов грин раста и его микродифракционная картина (слева вверху). Грин раст получен микробиологической редукцией лепидокрокита при концентрации 80 мМ за 6 сут (One-Nguena, 2002).

Совершенно новые возможности открывает применение портативного полевого мессбауэровского спектрометра. Этот прибор позволил с высокой точностью определять, как меняется содержание фужерита во времени и пространстве (по глубине почвенного профиля). Портативный мессбауэровский спектрометр применяли для полевого мониторинга нестабильных минералов железа в оглеенной почве вблизи

г. Фужер (Feder et al., 2005). Мессбауэровский спектрометр был разработан специально для космической экспедиции на Марс, один экземпляр прибора был приспособлен для изучения изменения Fe-минералов в оглеенной камбисоли.

Спектрометр внутри поливинилхлоридной трубы, погружали в почву, после двухсуточной съемки отраженного мессбауэровского спектра на заданной глубине прибор перемещали на другую глубину и съемку повторяли. Этот прибор позволил фиксировать физико-химические условия, при которых образуется грин раст в почве с переменным редокс режимом.

Наконец, отметим эффективность изучения грин раста с помощью синхротронного ренгеновского анализа.

Состав и структура Fe(II)/Fe(III) двойных слоистых гидроксидов

В последние годы грин раст изучают очень интенсивно как при решении генетических задач почвоведения, так вопросов экологии. Последнее объясняется тем, что грин раст обладает высокой химической активностью. Он энергично восстанавливает минеральные поллютанты с высокой степенью окисления: NO^- до NH_4^+; Se(VI) до Se(IV) или до Se(0); Cr(VI) до Cr(III). Кроме того, грин раст разрушает многие опасные органические поллютанты в почве и воде (Lee, Batchelor, 2002; Ona-Nguena et al., 2002; Saapanajaru et al., 2003).

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

$$[Fe^{III}_a\, Fe^{II}_b(OH)_c] \cdot [A_{(3a+2b-c)/z}] \cdot xH_2O,$$

где A – 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 его устойчивость. Грин раст изучают давно, что позволило выявить условия его образования. Согласно Люи-

су (Lewis, 1997), наиболее важные параметры: а) скорость окисления Fe(II) до Fe(III) (последний немедленно гидролизуется до плохоупорядоченной гидроокиси $Fe(OH)_3$, которая быстро реагирует с Fe(II) в растворе вместе с избытком OH^- и анионами, формируя грин раст); б) доступность OH^--групп, т.е. pH, при котором идут окислительные реакции; в) тип и концентрация аниона в системе.

Пока концентрация Fe(II) в растворе остается выше критического уровня, грин раст сохраняется, когда она опускается ниже, зеленый осадок начинает растворяться, высвобождая часть твердофазного Fe(II) обратно в раствор.

Стабильность грин раста сильно зависит от типа аниона в межслоевом пространстве. Наименее стабильны зеленые осадки с такими анионами, как нитрат и перхлорат. Наличие галогенов (Cl, Br, I) несколько повышает стабильность грин раста. Хотя гидрокарбонат-ионы могут доминировать в почвенном растворе при pH 8, карбонатсодержащий грин раст не относится к самым стабильным разновидностям. Наиболее устойчив сульфатсодержащий, для которого благоприятен pH 7 или немного выше (Lewis, 1997). Образование грин раста, по мнению Люиса, наиболее вероятно в условиях, где в растворе доминируют сульфаты и есть условия постоянного поступления Fe^{2+} для поддержания концентрации выше необходимого критического уровня.

В абиотических условиях грин раст появляется быстро (менее чем за сутки при 25ºC), образуя кристаллы гексагональной формы. Зеленая ржавчина чувствительна к pH, оптимум приходится на 6.5–7.5. Образование грин раста имеет преимущество над образованием магнетита, когда отношение Fe(II) : Fe(III) > 2. Грин раст можно рассматривать как восстановленный предшественник магнетита и лепидокрокита.

Отметим также возможность образования «органического» грин раста. Такой тип выявили при редукционном растворении ферригидрита с использованием одной из амино-

кислот – цистина (Cornell et al., 1989). 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. Другими словами, сульфат-ион не смог вытеснить цистин из межслоевого пространства грин раста, как в неорганических системах. Это говорит о стабильности органического грин раста по сравнению с его неорганическими формами.

Образование Fe(II)/Fe(III) двойных слоистых гидроксидов

Для образования грин раста необходимо высокое отношение Fe(II) : Fe(III) в растворе. Типичный механизм образования – сорбция Fe^{2+} на поверхности аморфной гидроокиси Fe(III) в нейтральной среде с последующей твердофазной конверсией (Hansen et al., 1994). Грин раст термодинамически более стабилен, чем магнетит при особых условиях среды в первую очередь при наличии соответствующих анионов. В ходе микробиологических опытов синтезируется смешанный сульфатно-карбонатный грин раст с межслоевым карбонатом, образующимся в результате дыхания бактерий (Fredrickson et al., 1998).

В гидроморфных почвах грин раст образуется при частичном окислении Fe(II). До этого двухвалентное железо в растворе образуется при восстановлении Fe(III) минералов, прежде всего термодинамически неустойчивых гидроксидов: ферригидрита $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$, лепидокрокита γFeOOH (Usman et al., 2012) и, возможно, фероксигита δFeOOH. Процесс этот эндотермический, источником энергии служит органическое вещество. Процесс восстановления ускоряют бактерии Fe-редукторы (Fredrickson et al., 1998; Kukkadapu et al., 2006).

Зависимость от поступления свежего органического вещества в почву подчеркивают Фебер и др. (Feder et al., 2005), отмечая, что образование фужерита в Западной Франции начинается осенью после листопада, сопровождаемого дождями.

Оба эти фактора: переувлажнение почвы и обогащение органическим веществом – запускает процесс редукции лепидокрокита, после чего при частичном окислении Fe(II) образуется фужерит, сохраняющийся до сухого летнего периода.

Процесс редукции Fe(III)-(гидр)оксидов изучают микробиологи, занимающиеся анаэробными бактериями в первую очередь диссимиляционными железоредукторами (Roden, Urrutia, 2002; Roden et al., 2000). Хорошо изучено действие бактерий *Shewanella putrefaciens* на биоредукцию гидроксидов железа: ферригидрита и лепидокрокита (Заварзина, 2001; Fredrickson et al., 1998; Ona-Nguema et al., 2002). Образование карбонатного грин раста изучали при биологической трансформации ферригидрита с участием *Shewanella putrefaciens* в двух вариантах: при отсутствии фосфора и при его содержании в суспензии 4 мМ (Kukkadapu, 2006). Эти бактерии в анаэробных условиях способствовали редукции ферригидрита до грин раста. Пути превращения грин раста при повышении парциального давления кислорода зависели от наличия в среде фосфатов. Без фосфатов из грин раста образуется магнетит. Фосфат же ингибирует образование магнетита и из грин раста образуется вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Hansen et al., 1994).

Биологический фактор влияет не только на редукцию Fe(III)-(гидр)оксидов, но и на дальнейшие окислительные процессы, способствуя образованию грин раста или препятствуя ему. В лабораторном опыте изучали пути трансформации лепидокрокита при наличии донора электронов и участии *Shewanella putrefaciens* в зависимости от концентрации бактериальных клеток в водной суспензии (Zegeye et al., 2010). В суспензии образуются агрегаты, состоящие из бактериальных клеток и частиц лепидокрокита. Трансформация лепидокрокита зависит не только от скорости редукции Fe, но и от плотности этих агрегатов. При высоких значениях отношения содержания клеток к содержанию лепидокрокита ($>1\times10^7$ кл./ммоль) образуются плотные агрегаты, что способствует восстановлению лепидо-

крокита в грин раст, а при низкой доли бактериальных клеток – образуется магнетит. Интерпретировать эти данные можно так: редукция лепидокрокита в грин раст активизируется в период значительной биологической активности почвы, чему способствует высокая влажность, достаточное количество органического вещества и оптимальная температура.

Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды в минеральных почвах

Хорошо изучены Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды оглеенной камбисоли легкосуглинистого состава (бурозем по российской классификации) в лиственном лесу вблизи г. Фужер в западной Франции. В сухой летний период почвенный профиль полностью окислен и железо присутствует в составе гидроксида – лепидокрокита γFeOOH (Trolard, Bourrie, 2008). В дождливый осеннее-зимний период при избытке влаги и достаточном поступлении органического вещества под влиянием анаэробных железоредукторов гидроксиды железа полностью или частично восстанавливаются, обогащая почвенный раствор ионами Fe^{2+}. При поступлении с водой растворенного кислорода Fe^{2+} частично окисляется до Fe^{3+}, и они вместе с Mg^{2+} осаждаются в форме фужерита.

Подробно изучали химический состав грунтовой воды. В зимний период у грунтовой воды реакция возрастает до pH 8.1 (против pH 7.2 летом), т.е. вода обогащена OH-группами (таблица 10).

Активность катионов Mg^{2+} в воде камбисоли относительно низкая: $\lg(Mg^{2+}) = -3.7\ldots-4.0$. В воде камбисоли мало гидрокарбонатов $\lg(HCO_3) = -6.4\ldots-7.6$ и сульфатов $\lg(SO_4) = -5.1\ldots-5.6$. В этих гидрохимических условиях зимой за счет совместного осаждения Fe^{3+} с Fe^{2+} и Mg^{2+} образуется слабоокисленный фужерит (гидроксильный грин раст).

Иногда грин раст включает частицы лепидокрокита γFeOOH. Такая ассоциация обнаружена в Фужере. Выявлен следующий профиль (Trolard et al., 1997): под органическим

Таблица 10. Химический состав почвенного раствора и твердой фазы в камбисоли, содержащей грин раст (Feder et al., 2005)

Компонент	Раствор	Компонент,	Твердая фаза мМоль/кг
pH	7.2–8.1	pH	4.1–5.2
$\log(Fe^{2+})$	-4.7…-3.2	Fe^{2+}/Fe^{3+}	
$\log(Ca^{2+})$		ΣFe	170–640
$\log(Mg^{2+})$	-4.0…-3.2	Si	10500–13700
$\log(HCO_3^-)$	-7.6…-6.4	Al	820–1730
$\log(Cl^-)$	-3.2…-2.9		
$\log(SO_4^{2-})$	-5.6…-5.1		

горизонтом (0–15 см) располагается глеевый голубовато-серый грин раст (5BG6/1), а под ним лежит ярко-бурый (7.5YR5/8) окисленный горизонт на выветрелом граните. Граница между оглеенным, содержащим грин раст, и окисленным горизонтами 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. При вскрытии разреза фужерит быстро, в течение получаса, окисляется (Feder et al., 2005).

В поле изучение грин раста исключает вскрытие разреза, так как влияние кислорода воздуха приводит к быстрому окислению эфемера. Режимные исследования гидроморфных почв ограничиваются сбором косвенных показателей, в основном характеристик почвенной влаги: pH, E_H, температуры, химического состава воды с помощью погруженных вглубь почвы электродов. На основании этих физико-химических показателей судят о сезонных минералогических превращениях соединений железа в оглееной почве.

Портативный полевой мессбауэровский спектрометр позволил с высокой точностью определять, как меняется содержание фужерита во времени и пространстве (по глубине почвенного профиля). В горизонте Cg на глубинах от 15 до 106 см получили картину изменения состава фужеритов за 16 ме-

сяцев (Feder et al., 2005). Фужерит фиксировался зимой в период длительных дождей, когда почва была насыщенна влагой, летом при иссушении почвы вместо фужерита фиксировался лепидокрокит. Сезонные превращения Fe-минералов согласуются с флуктуацией уровня грунтовых вод, обеспечивающего попеременно аэробные и анаэробные условия в почве.

Зимой, несмотря на наличие в частично окисленном горизонте (на глубине до 50 см) ярких оранжевых пятен на сером фоне, других фаз, кроме фужерита, мессбауэровская спектроскопия не обнаружила (Feder et al., 2005), вероятно, из-за низкой точности определения – измерения в поле проводили без охлаждения образца. Но лабораторный анализ при сильном охлаждении образцов выявил наличие лепидокрокита.

Аналогично лабораторное изучение гидроморфной почвы из соседнего объекта Назин, расположенного в западной Франции, недалеко от Фужера, объяснило причину оранжевых пятен на сером фоне (Genin et al., 1988). В лаборатории при сильном охлаждении до 17 К на мессбауэровских спектрах помимо дублетов фужерита видны секстеты Fe(III)-гидроксида, но не лепидокрокита, как в Фужере, а ферригидрита. Величина сверхтонких полей H = 491–503 кЭ для секстета $S1$ и H = 441 кЭ для секстета $S2$. Очевидно, что фужерит придает холодный серый оттенок (5BG6/1 поМанселлу) почвенной матрице, а в местах оранжевых пятен (7.5YR6/8–7.5YR5/8) цвет определяется оранжевыми ферригидритом или лепидокрокитом, обладающим сильной пигментирующей способностью.

Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды в торфяных почвах

Грин раст образуется также в органогенных почвах умеренной зоны. Здесь его источником может быть сидерит $FeCO_3$. Так, в торфяниках 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 в толще торфяника в условиях ограниченного окисления, например, при минерализации торфа после сброса избыточных вод.

В Полесье на периферии залежей дерново-болотных руд поверхностное ожелезнение имеет форму неправильных пятен, полос или сплошь покрывает большие площади: в ряде белорусских торфяниках поверхностные красноцветные охры охватывают тысячи и десятки тысяч квадратных метров. Например, на участке Полыковичи недалеко от г. Могилев площадь болотных охр достигает 20 га. Покровные охры почти всегда подстилаются мощными телами сидерита $FeCO_3$. В профиле на границе поверхностных охр с массивом сидерита образуются "корневые выступы", состоящие из смеси сидерита и грин раста.

Грин раст образуется под железистой красноцветной охрой и перемешен с сидеритом. Грин раст, сосуществующий с сидеритом, более устойчив к окислению кислородом воздуха, и даже без применения мер предосторожности у этой смеси в лаборатории фиксируют (хотя и неполное) сохранение Fe^{2+}. Отделить грин раст от частиц сидерита невозможно. Зимой грин раст обезвоживается до магнетита.

В качестве примера рассмотрим торфяную залежь Синюха в пойме р. Зуйка в Минской области Белоруссии (Ковалев, 1985). Кроме грин раста, в общей минеральной массе торфа присутствуют зерна гетита, а также фитоморфозы магнетита. Пересчет данных химического состава тонкой фракции (<0.01 мм) на минералы в торфе дал следующие результаты: 73% грин раста, 11% гидромагнетита, 14% фосфата железа и только 2% остаточного сидерита (Ковалев, 1985). Таким образом, основная часть минеральной зеленой массы торфа состоит из грин раста.

Таблица 11. Химический состав почвенного раствора и твердой фазы в торфянике, содержащем грин раст (Ковалев, 1985)

Компонент	Раствор	Компонент	Твердая фаза, М/кг
pH	6.05–6.60	Fe^{2+}/Fe^{3+}	2595/2025
$\log(Fe^{2+})$	-5.5…-3.2	ΣFe	4620
$\log(Ca^{2+})$	-3.0…-2.8	Ca	950
$\log(Mg^{2+})$	-3.5	Mg	240
$\log(HCO_3^-)$	-2.9…-2.3		
$\log(Cl^-)$	-4.0…-3.6		
$\log(SO_4^{2-})$	-4.3…-3.3		

Химический состав грунтовой воды в болоте Белоруссии заметно иной, чем воды французской камбисоли (таблица 11).

Летом в зоне окисляющегося сидерита в болоте в Минской области значения pH меньше, чем в камбисоли: 6.0–6.6 (содержание в воде OH-групп ниже). Имеются различия и составе ионов. В воде белорусского торфяника больше активность магния: $\lg(Mg^{2+}) = -3.5$. Как указывалось, Mg^{2+} стабилизирует структуру грин раста. Еще более важно различие активности анионов. В воде белорусского торфяника большая концентрация гидрокарбонатов: $\lg(HCO_3) = -2.9…-2.3$. За счет окисления примеси сульфидов в воде белорусского торфяника также велика активность сульфатов: $\lg(SO_4) = -3.3…-4.3$. Грин раст торфяников отличается незначительным участием анионов, кроме гидрокарбоната.

Аппаратура 70–80 гг. прошлого века не давала возможность прямо идентифицировать грин раст. Ренгендифрактограммы показали рефлексы, обычные для гидроксидов железа. Ковалев (1985) считает серо-зеленую минеральную массу грин растом на основе косвенных признаков: 1) цвета, 2) глубокого эндотермического эффекта на кривых дифференциального термического анализа в интервале 140–160°C, отражающего потерю несвязанной воды в количестве 34–45% от исходной массы, 3) значительного валового содержания Fe^{2+} (10.0%) против Fe^{3+} (14.5%).

Глава 9. ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ Fe(II) НА СВОЙСТВА ВЫСУШЕННЫХ ГИДРОМОРФНЫХ ПОЧВ

В почвоведении очень остро стоит проблема: насколько образец, изученный в лаборатории, адекватно отражает состояние почвы *in situ*? Особенно важно установить, какова степень сохранности гидроморфных почв, для которых сухое состояние нетипично. Сомнений в сохранности свойств гидроморфных почвы много. Есть убедительные доказательства, что изменение газовой среды, влажности, температуры и освещенности необратимо изменяют высушенный образец почвы (Водяницкий, Минеев, 2016; Макаров и др., 2013; Genin et al., 1988; Rassmusen, Willems, 1981).

Изымая образец из гидроморфной почвы, мы провоцируем в нем различные окислительные процессы. Они захватывают как неорганические вещества в восстановленном состоянии (в первую очередь двухвалентное железо), так и восстановленные фракции органического вещества, а также неустойчивую часть биоты.

Наиболее серьезные следствия имеет окисление Fe(II). У гидроморфной почвы после высыхания меняются параметры мессбауэровских спектров железа, степень экстрагируемости Fe разными вытяжками, цвет (Genin et al., 1988; Stucki et al., 2002; Водяницкий, Шоба, 2015). Одновременно при высушивании меняется окислительный статус серы в сульфатных образцах: почва сильно подкисляется, сульфиды железа окисляются до оксидов (Красильников, Шоба, 1997). Есть данные о влиянии высушивания на окислительный статус других элементов с переменной валентностью, например, об изменении статуса хрома и марганца.

Органическое вещество в высушенной почве минерализуется, что очень сильно сказывается на результатах лабораторного анализа биоты и легкоэкстрагируемых фракций органического вещества (Макаров и др., 2013).

Поскольку многие лабораторные методики не пригодны для анализа почвы во влажном состоянии, следует рассмотреть возможные артефакты и по возможности количественно оценить возникающие погрешности. Хотя наилучшее решение – анализировать почву при естественной влажности.

Но внимательный взгляд на процесс высыхания может помочь в диагностике гидроморфных почв. Данный тезис будет обсуждаться ниже на примере изменения pH почвы и ее цвета.

Изменение pH

Одно из важных следствий окисления Fe(II) – изменение кислотности почв. Сравнение pH почвенного раствора с pH почвенной водной суспензии позволяет оценить влияние лабораторного высушивания на величину актуальной кислотности. Сопоставим величины $pH_{раствор}$ в почвенном растворе со значениями $pH_{суспензия}$ в почвенной водной суспензии, разницу обозначим через δpH:

$$\delta pH = pH_{суспензия} - pH_{раствор}.$$

Высушивание гидроморфной почвы меняет ее редокс статус: она становится окисленной. При этом сизый цвет глеевых ожелезненных горизонтов быстро (за несколько часов) превращается в бурый (Водяницкий, 2008), что связано с окислением эфемерных Fe(II)-минералов. Их окисление приводит к образованию Fe(III)-соединений, которые в водной суспензии частично образуют аквакомплексы трехвалентного железа.

Аквакомплекс трехвалентного железа в водной среде проявляет свойства относительно сильной кислоты по следующей реакции (Воробьева, 1995):

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+,$$

или в более простой форме:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+.$$

Константа равновесия реакции ($К_{аква\ Fe(III)}$), характеризующая кислотные свойства аквакомплекса Fe(III), относительно

велика – $10^{-2.19}$. Значит, что данный аквакомплекс выступает как сильный донор протонов, более существенный, например, чем аквакомплекс алюминия, для которого $К_{аква\ Al(III)}=10^{-5.02}$ (Воробьева, 1995).

Таким образом, за счет высушивания гидроморфной почвы повышается содержание Fe(III)-соединений, а при дальнейшем воздействии воды возможно образование аквакомплексов трехвалентного железа, понижающих pH суспензии.

Образование в лаборатории аквакомплекса Fe(III) возможно за счет резервов Fe(II) в гидроморфной почве. Объем этих резервов оценим на качественном уровне. Резервы Fe(II) в гидроморфной почве могут быть большими, тогда величина $\delta pH < -2$, или небольшими, тогда $0 < \delta pH > -2$. В первом случае при больших резервах Fe(II) высока вероятность наличия в почве грин раста. Во втором, когда резервы Fe(II) в гидроморфной почве незначительны, грин раст в ней не образуются, а Fe(II) представлены какими-то иными соединениями.

Именение pH подтверждалось многократно. Приведем два примера с гидроморфными почвами, для которых величина $\delta pH << 0$ и $\delta pH < 0$.

Примером первого случая может служить гидроморфная камбисоль на западе Франции (Feder et al., 2005). Здесь в течение 1.5 лет вели наблюдения за температурой, величинами pH и E_H и составом почвенного раствора. Авторы определяли также величины pH почвенных суспензий, приготовленных в лаборатории из образцов почвы, извлеченных с разных глубин. Это позволяет сравнить величины pH почвенного раствора на глубине 50–80 см со значениями pH водных суспензий, полученных из образцов, взятых на той же глубине. Среднее значение pH почвенного раствора 7.42 ± 0.10, тогда как для водной суспензии всего 4.64 ± 0.21. В среднем величина $\delta pH = 4.64 - 7.42 = -2.78$. Таким образом, на основании

полевых исследований камбисоль из группы сильнокислых следует перевести в группу нейтральных.

Примером второго случая может служить переувлажненные дерново-подзолистые почвы в Чашниковской пойме р. Клязьма (Добровольский, 1968). Имеются сопряженные данные о величинах pH почвенных суспензий и почвенно-грунтовых вод. Так, в 1954−1956 гг. в пойменной дерново-подзолистой почве в Чашниковской пойме р. Клязьма значения pH почвенной суспензии составляли 5.3−5.8, тогда как в почвенно-грунтовых водах на этом участке pH 5.7−7.4. Здесь в среднем δpH = −0.9, т.е. кислотность, полученная на основании лабораторного анализа, также оказалось завышенной, хотя отклонение (δpH) меньше, чем для французской камбисоли.

Очень яркая картина складывается в сульфатных почвах, содержащих сульфиды железа. Окисление пирита идет как за счет кислорода воздуха, так и за счет окисленного железа Fe^{3+} (Rassmusen, Willems, 1981; Burton et al., 2006):

$$4FeS_2 + 14O_2 + 4H_2O \rightarrow 4Fe^{2+} + 8H^+ + 8SO_4^{2-},$$

$$4FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 16H^+ + 2SO_4^{2-}.$$

Подробно кислотность исследована в маршевых сульфатных почвах Австралии (Fitzpatrick, Self, 1997). Значения pH водных суспензий, приготовленных из влажных и высушенных образцов маршевых почв (n = 9), резко различаются. Если у влажных образцов в среднем pH = 7.5 ± 0.30, то у высушенных образцов в среднем pH = 3.8 ± 0.75. Разница δpH = −3.7

В Нидерландах, где высока доля сульфатных почв, в настоящее время кислотность почв изучают, как правило, в почвенном растворе в полевых условиях. Анализ в Нидерландах 124 образцов показал, что среднее значение pH в поровой воде в увлажненной почве составляло 6.65 ± 0.54, а после осушения территории снизилось до 4.97 ± 1.33 (Lucassen et al., 2002). Разница δpH = −1.7. Высушивание

сульфидных почв способно заметно снизить величину pH почвенного раствора сульфидных почв.

Таким образом, представление о кислотности почвы, полученные в лаборатории, на основании приготовленных почвенных суспензий, может существенно отличаться от кислотности почвенного раствора в поле. В то же время данный артефакт может выполнять полезную диагностическую роль. Знак и величина δpH могут служить косвенными показателями наличия/отсутствия в гидроморфных почвах грин раста.

Артефакты при химическом анализе железа

Высушивание сильно влияет на содержание оксалаторастворимого железа $Fe_{окс}$ по Тамму и на долю Fe(II) от валового железа, определяемого с помощью мессбауэровской спектроскопии. Рассмотрим подробнее оба артефакта.

Содержание $Fe_{окс}$. Реактив Тамма изначально рассматривался как экстрагент «аморфных» соединений железа (Аринушкина, 1970). Позже установлено, что реактив почти полностью растворяет ферригидрит, что потребовало расширенной трактовки действия реактива, к аморфным добавили слабо окристаллизованные соединения железа (Genin et al., 1988; Водяницкий, 2001).

Затем установлена очень важная особенность кислого оксалата аммония – резко повышать свою экстрагирующую способность в присутствии Fe(II) в почве (Blesa et al., 1987). По доле $Fe_{окс}$ от всех свободных соединений железа, определяемых в вытяжке Мера−Джексона, оценивают степень гидроморфизма (Schwertmann, Taylor, 1989). В ряде случаев отношение $Fe_{окс}$: $Fe_{дит}$, получившее название критерий Швертмана, действительно различает в катене гидроморфные разности от автоморфных. Особенно критерий Швертмана бывает эффективным, если в гидроморфных почвах содержатся Fe(II)-минералы, устойчивые к окислению на воздухе, но растворяющиеся реактивом Тамма: сидерит, магнетит, вивианит.

При химическом анализе гидроморфных почв в лаборатории за счет окисления Fe(II) критерий Швертмана дает заниженное значение и перестает отражать степень гидроморфизма почвы (Водяницкий, 2008). Для более точного определения $Fe_{окс}$ нужно готовить суспензии кислого оксалата аммония с почвой исходной влажности. Тогда было бы интересно сравнить два значения $Fe_{окс}$: у влажной и высушенной почвы; разница будет характеризовать степень гидроморфности почвы.

Показатель окисленности железа. Другое следствие высушивания влажной почвы – завышенное значение показателя окисленности железа *Ко* = Fe(III)/[Fe(II) + Fe(III)]. Значения Fe(III) и Fe(II) определяют в ходе мессбауэровского анализа почв в лаборатории. Но показатель *Ко* может быть завышен за счет высушивания образца. Распространенный мессбауэровский анализ высушенных почв стирает отличия гидроморфных почв от автоморфных разностей (Водяницкий, 2008). Причина близости для них значений коэффициента *Ко* в том, что анализируются высушенные почвы, следовательно, он искусственно завышается.

Между тем использование полевого мессбауэровского спектрометра показывает другую картину: резкое снижение показателя окисленности железа во влажный период года (Feder et al., 2005). Таким образом, для выполнения мессбауэровского анализа необходимо пользоваться приставками, допускающими съемку влажного образца гидроморфной почвы.

Минерализация микробной биомассы

Почвенная биота очень чувствительна к изменению водно-воздушного режима почвы. Смена иссушения увлажнением изменяет дыхание почвы. Это явление подробно описано в 1958 г. Сейчас его именуют «эффектом Бирча» (Birch Effect) (Ross et al., 2001), оно установило влияние микробиоты на содержание лабильных форм органического углерода.

Эффект Бирча позволяет понять последствия смены процессов иссушения–увлажнения для временного варьирования содержания подвижных тяжелых металлов, поскольку их подвижность – это во многом результат микробной активности или пассивности.

Микробиологические артефакты наиболее ощутимы при высыхании в лаборатории переувлажненных почв. Очевидно, что процедуру лабораторного высушивания можно представить как крайнюю форму иссушения почвы в природных условиях в ходе варьирования водно-воздушного режима.

Подробно установлено влияние лабораторного высушивания влажных горно-луговых альпийских почв на процессы биогенной трансформации азота и углерода (Макаров и др., 2013). Высушивание кардинально меняет концентрацию лабильных соединений N и C и трансформирует микробиоту. После высушивания содержание экстрагируемых органических соединений азота и углерода увеличивается ($\Delta C_{лаб} > 0$). Это увеличение происходит за счет минерализации микробной биомассы ($\Delta C_{микр} < 0$). В почве альпийской лишайниковой пустоши $\Delta C_{микр} = -331$ мг/кг, а $\Delta C_{орг} = 264$ мг/кг. В почве гераниево-копеечникового луга $\Delta C_{микр} = -868$ мг/кг, а $\Delta C_{орг} = 552$ мг/кг. Очевидно, что основная доля микробной массы минерализовалась до лабильных органических соединений.

Но потери углерода микробной массы несколько превышают прирост углерода лабильных органических соединений: часть микробной массы (от 20 до 36% $C_{микр}$) окислилась до CO_2. При этом можно допустить участие в окислении не менее двух акцепторов электронов: O_2 и MnO_2. Во втором случае в высушенной почве увеличивается содержание Mn^{2+}, как продукта восстановления оксидов марганца (Водяницкий, 2009).

Ингибирование хемолитотрофных Fe(II)-окисляющих бактерий

Микробиологический анализ гидроморфных почв осложнается. Так, возникают вопросы при выполнении стандартной процедуры: определения базального микробного дыхания и субстрат-индуцированного дыхания. Эти показатели определяют по скорости выделения CO_2 почвы, инкубированной при 60% полной влагоемкости водой или раствором глюкозы. Отношение двух скоростей выделения CO_2 представляет удельное дыхание почвенных микроорганизмов. Очевидно, что данная методика ориентирована на выявление участия бактерий-органотрофов. Скорость изменения дыхания очень сильно зависит от влажности, снижаясь по мере увлажнения (Xiang et al., 2008). Начиная с некоторой влажности, величина базального дыхания уменьшается почти до нуля. Но одновременно возрастает дыхание бактерий-хемолитотрофов. Не случайно в методике зафиксировано конкретное значение влажности (60% полной влагоемкости).

Хемолитотрофия – тип энергетического метаболизма, при котором ассимилируется энергия, освобождающаяся в ходе окисления химических субстратов. В число главных субстратов хемолитотрофии входят железо и марганец (Пиневич, 2005). Хемолитотрофные Fe(II)-окисляющие бактерии развиваются только в гидроморфных почвах, содержащих восстановленное железо. Среди них бактерии *Gallionella ferruginea*, *Acidithiobacillus ferrooxcidans*, *Leptospirillium ferro-oxcidans* (Пиневич, 2005). Эта биологическая реакция идет без выделения углекислого газа и не может фиксироваться вышеописанными методиками базального микробного и субстрат-индуцированного дыхания:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O.$$

Значит, хемолитотрофные реакции не могут быть обнаружены при использовании вышеописанной методики. Очевидно, что высушивание почвы полностью исключает уча-

стие этой группы бактерий, которая играет важную роль в исходной переувлажненной почве.

Учет этой группы микроорганизмов решается микробиологами за счет использования особых методик отбора, хранения и анализа переувлажненных почв и подводных осадков (Lovley, 2001; Lovley, Phillips, 1988; Stuckey et al., 2015). Без этих мер предосторожности невозможно получить адекватную информацию о микробном сообществе в переувлажненных почвах.

Изменение цвета высушенных почв

Как известно (Зайдельман, 1992; 1998; Классификация и диагностика…, 2004; World reference…, 1998), диагностика гидроморфных почв основана главным образом на их цвете. Оценка цвета в современной системе CIE-*L*a*b** открывает новые возможности численной характеристики цвета почв. До последнего времени численные показатели цвета определяли на лабораторном спектрофотометре у высушенных образцов почвы.

Однако при лабораторном анализе почв возникают свои трудности: во-первых, после высушивания оглеенных почв их цвет часто изменяется; во-вторых, в некоторых почвах после измельчения педов доля сизых кутан на их поверхности снижается за счет бурой внутриагрегатной массы, что уменьшает насыщенность почвы холодным тоном.

В настоящее время начинают определять цвет почвы непосредственно в поле. Для этого используют портативные спектрофотометры (Водяницкий и др., в печати) или фотокамеры (Кириллова, Силева, 2017).

Высушивание гидроморфной почвы меняет редокс статус гидроморфной почвы: она становится окисленной. Легче всего отметить изменения в цвете минеральных горизонтов: характерный сизый цвет оглеенной почвы быстро сменяется бурым (Высоцкий, 1962; Козловский, Корнблюм, 1972; Пе-

рельман, 1997). Эти изменения связаны с окислением Fe(II)-минералов.

Быстрое изменение цвета оглеенных почв после извлечения образцов из разреза впервые отметил Г.Н. Высоцкий (1962), автор всемирно признанного термина «глей». В дальнейшем побурение глея на воздухе отмечали многие авторы (Зайдельман, 1992; Козловский, Корнблюм, 1972; Перельман, 1997). Процесс быстрого побурения глея связан с окислением неустойчивых Fe(II)-соединений.

Очень резко меняют свой цвет сульфатнокислые почвы. Влажные образцы черные (благодаря пириту), а у высушенных появляется желтый цвет за счет гетита αFeOOH и ярозита $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ или красно-бурый за счет ферригидрита $2Fe_2O_3{\cdot}FeOOH{\cdot}4H_2O$ и шверманита $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ (Fitzpatrick, Self, 1997).

В первом приближении почвы будем делить на сильно- и слабоожелезненные, опираясь при этом на содержание не валового железа, а только его активной части – свободных соединений железа, участвующих в химических превращениях в ходе высушивания почв на воздухе (Водяницкий, Макаров, 2016). По наблюдениям Э.А. Корнблюма, характер цветовых превращений глея зависят от содержания свободных, дитионитораствоpимых соединений железа (Fe_2O_3)дит: выше или ниже 0.4% (Козловский, Корнблюм, 1972). У слабо и медленно меняющего цвет при высыхании глея – низкое содержание свободных соединений железа, извлекаемых дитионит-цитрат-бикарбонатом по Мера−Джексону: (Fe_2O_3)дит = 0.2−0.4% (Козловский, Корнблюм, 1972), что в 3−8 раз меньше, чем в быстро буреющих почвах того же гранулометрического состава (Feder et al., 2005). В дальнейшем в качестве граничного значения ожелезненности глея примем (Fe_2O_3)дит = 0.6%.

В гидроморфных почвах разной степени ожелезненности различен и состав, и количество Fe-эфемеров. Посмотрим,

как меняется цвет после высыхания глеевой ожелезненной камбисоли в Фужере. В системе Манселла цвет влажного глеевого горизонта, содержащего грин раст, выражался как 5BG6/1 (Trolard et al., 1997). Через 1 ч на воздухе образец приобрел цвет 5Y6/4. Согласно схеме (Кириллова и др., 2015), данные из системы Манселла перевели в систему CIE-$L^*a^*b^*$. Получили цветовые характеристики оглеенного горизонта: $L^* = 61.7$, $a^* = -5.2$, $b^* = -0.6$ и высохшего образца с палево-оливковым цветом: $L^* = 61.7$, $a^* = -2.5$, $b^* = 29.0$ (Водяницкий и др., в печати). Светлота образцов осталась без изменения, а средняя скорость изменения цветового тона за счет окисления грин раста составляла: для красноты $V_a = 1.6$ $ч^{-1}$ и для желтизны $V_b = 22.3$ $ч^{-1}$. Таким образом, окисление на воздухе грин раста (фужерита) выражается в быстром увеличении желтизны b^* при сохранении значения светлоты L^* и небольшом приросте красноты a*. Подчеркнем, что образцы гидроморфной французской камбисоли с фужеритом обогащены свободными, несиликатными соединениями железа: в слое 0−140 см среднее содержание (Fe_2O_3)дит = 1.5%, т.е. >0.6% (Feder et al., 2005).

С меньшей скоростью буреют слабоожелезненные гидроморфные почвы. Проследить на глаз изменение цвета при высушивании слабоожелезненного глея (вероятно, лишенного грин раста) невозможно. Оценить цветовые эффекты, сопровождающие высыхание в поле этого глея, можно с помощью полевых портативных спектрофотометров и спектрорадиометров. Появление таких приборов позволяет детально изучить изменение цвета медленно буреющего глея и ответить на следующие вопросы: меняется ли цвет слабоожелезненного глея после изъятия из разреза, если на глаз его изменения не заметны? А если меняется, то с какой скоростью?

В связи с этим подробно анализировали толщу глея мощностью 45−50 см в профиле аллювиальной болотной пере-

гнойно-глеевой почвы в Подмосковье (Водяницкий и др., в печати). Отдельно изучали образцы из верхнего и нижнего слоев глеевой толщи. Содержание (Fe_2O_3)дит низкое (0.33−0.55%) < 0.6%.

Чтобы зафиксировать небольшие изменения цвета почвы, измеряли оптические спектры отражения как в краткосрочных опытах в поле с образцами, непосредственно извлеченными из разреза, так и в длительном опыте с высыханием глея при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Несмотря на отсутствие визуальных различий, инструментально выявлены определенные изменения светлоты и желтизны.

Получены два вида кинетических зависимостей: при кратковременном полевом изучении и при долгосрочном лабораторном высыхании глея (Водяницкий и др., в печати). В последнем случае зависимость светлоты или желтизны от времени высыхания имеет логистическую форму: фиксируются два стационарных состояния светлоты и желтизны и переходная область, где светлота и желтизна резко возрастают.

В целом цвет слабоожелезненного глея меняется медленно. Медленное пожелтение данного глея ставит под вопрос наличие в нем быстро желтеющего грин раста, характерного для более ожелезненных глеевых камбисолей. Действительно, грин раст в глееватой французской камбисоли желтеет в 8 раз быстрее подмосковного глея.

Высыхание по-разному повлияло на скорость изменения цвета в верхней и нижней частях внешне однородной толщи глея, что отражает химическую (и, возможно, минералогическую) дифференциацию глееевой толщи.

Полученные кинетические изменения цвета в ходе высыхания могут быть использованы для выявления генетических различий оглеенных горизонтов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В минеральных почвах под влиянием переувлажнения происходят значительные изменения, в основном благодаря превращению соединений железа. Само оглеение оказывается неоднородным. Элювиальное оглеение (обезжелезнение) сопровождается выносом железа из профиля, при этом снижается краснота почвы и увеличивается светлота.

Напротив, редукционное оглеение в застойном режиме влажности выражается в накоплении Fe(II)-минералов, часто темноцветных; при этом уменьшается не только краснота, но и светлота почвы. Установлено, что в редукции Fe(III) принимает участие не только биохимический механизм, но и биологический, при участии бактерий-железоредукторов. Это потребовало внесения изменения в формулировку процесса оглеения.

В почвах среднего и тяжелого гранулометрического состава редукционное растворение захватывает не только (гидр)оксиды железа, но и Fe(III) в решетке слоистых силикатов. Следует отличать оглеение в почвах с развитым оксидогенезом, выражающееся в редукции (гидр)оксидов железа, от оглеения почв с неразвитым оксидогенезом, выражающимся в редукции Fe(III) в решетке слоистых силикатов.

Для прогноза влияния увлажнения разработана методика оценки устойчивости почв к редукции Fe(III) на основе уравнения Ван Бодегома. Найдены границы применения данной методики: она пригодна только для почв с аккумулятивным распределением в профиле оксалаторастворимого железа.

До недавнего времени при изучении гидроморфизма почв полностью господствовал морфологический подход: гидроморфный горизонт идентифицировали по сизому цвету. Сейчас для диагностики гидроморфных горизонтов стараются привлекать химические, минералогические и лабораторные колориметрические методы анализа образцов.

Только новые методы позволят решить назревший вопрос о критериях и признаках почв разной степени и типа гидроморфизма. Внедрение в почвоведение новой оптической системы CIE-*L*a*b** открывает в этом отношении широкие возможности.

Важнейшая особенность гидроморфных почв – наличие Fe(II)-минералов. Они делятся на две группы в зависимости от устойчивости к окислению на воздухе. Устойчивые минералы: магнетит, сидерит, вивианит. Неустойчивые, образующиеся в период редукции Fe(II)-эфемеры. Их состав различен в сильно- и слабоожелезненных глеях. В сильноожелезненном глее Fe(II)-эфемеры идентифицированы – в минеральных гидроморфных почвах они представлены Fe(II)/Fe(III) двойными слоистыми гидроксидами. Один из них, с анионом в виде гидроксилов, назван фужерит. Он крайне неустойчив и на воздухе быстро буреет за счет окисления Fe(II).

Гораздо меньше сведений о Fe(II)-эфемерах в слабоожелезненном глее. Эти Fe(II)-эфемеры также буреют на воздухе, но в разы медленнее. Тем не менее, высушивание в лаборатории слабоожелезненного глея также необратимо влияет на его свойства.

Нерешенных проблем остается много. Среди них надо отметить необходимость развивать технику анаэробного отбора образов, использовать такие модификации химического и минералогического анализа, которые позволяют сохранить элементы в низшей валентности. К сожалению, в настоящее время образцы в лабораторию поступают в частично окисленном состоянии, а аэробная техника анализа, разработанная для автоморфных почв, часто не пригодна для изучения гидроморфных объектов. В то же время количественный анализ изменений, происходящих при высыхании, может дать полезную информацию о Fe(II)-эфемерах, не выдерживающих окисление на воздухе.

Другая важная проблема – изучить редукционные изменения слоистых силикатов в оглеенных почвах. Здесь прогресс достигнут гораздо более скромный, чем при изучении (гидр)оксидов железа. Между тем изменения в структуре и свойствах слоистых минералов убедительно доказаны во многих микробиологических опытах с бактериями-анаэробами.

Дальнейший прогресс видится в двух направлениях: разработке лабораторных методик анализа влажных образцов почв и развитии инструментальной базы для анализа гидроморфных почв непосредственно в поле. В этом отношении имеются серьезные достижения. Например, использование полевого мессбауэровского спектрометра. Другой пример – определение изменения цвета глея в поле с помощью автономных спектрофотометров и фотокамер сразу после вскрытия разреза.

Полноценная диагностика переувлажненных почв – это вопрос будущего. Проблема – интересная и важная – ждет своих исследователей, особенно молодых почвоведов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Александрова Л.Н., Найденова О.А. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. Л.: Колос, 1976. 280 с.

Александрова О.А., Скорнякова Е.С. Данные по составу органического вещества железо-марганцевых конкреций // Геохимия. 1994. № 1. С. 1134−1143.

Алексеева Т.В., Алексеев А.О., Ковалевская И.С., Осина Г.М., Моргун Е.Г. Минералогический состав илистой фракции почв сопряженных ландшафтов центра Ставропольской возвышенности // Почвоведение. 1988. № 9. С. 113−124.

Аринушкина 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.

Белозерский С.Н., Казаков М.И., Гагарина Э.И., Хантулеев А.А. Применение мессбауэровской спектроскопии к изучению форм железа в лесных почвах // Почвоведение. 1978. № 9. С. 35−45.

Большаков В.А., Белобров В.П., Шишов Л.Л. Словник. Термины, их краткое определение, справочные материалы по общей и почвенной экологии, географии и классификации почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 138 с.

Боул С., Хоул Ф., Мак-Крекен Р. Генезис и классификация почв. М.: Прогресс. 1977. 416 с.

Веригина К.В. К характеристике процессов оглеения почв // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М.: 1953. Т. 61. С. 198−252.

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. Диагностика переувлажненных минеральных почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 143 с.

Водяницкий Ю.Н. Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы) // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1256−1265.

Водяницкий Ю.Н. Новый показатель гидроморфизма почв по состоянию железа // Докл. РАСХН. 2007. № 4. С. 33−35

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. Химия, минералогия и цвет оглеенных почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2006. 170 с.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Гилев В. Ю. Минералы железа в почвах на красноцветных отложениях Предуралья // Почвоведение. 2007. № 4. С. 474−486.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Кожева А.В., Сатаев Э.Ф. Особенности поведения железа в дерново-подзолистых и аллювиальных почвах Среднего Предуралья // Почвоведение. 2006. № 4. С. 396−409.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Кожева А.В., Сатаев Э.Ф., Власов М.Н. Влияние железосодержащих пигментов на цвет почв на аллювиальных отложениях Средне-Камской равнины // Почвоведение. 2007. № 3. С. 318−330.

Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Моргун Е.Г., Румянцева К.А. Селективность реактивов при извлечении железа из почв // Почвоведение. 2007. № 10. С. 1205−1216.

Водяницкий Ю.Н., Горячкин С.В., Лесовая С.Н. Оксиды железа в буроземах на красноцветных отложениях Европейской России и цветовая дифференциация почв // Почвоведение. 2003. № 11. С. 1285–1299.

Водяницкий Ю.Н., Кириллова Н.П., Савичев А.Т., Силева Т.М. Изменение цвета тяжелой оглеенной слабо ожелезненной почвы в ходе высыхания образцов // Вестник МГУ. Сер. 17, почвоведение. В печати.

Водяницкий Ю.Н., Лесовая С.Н., Сивцов А.В. Гидроксидогенез железа в лесных и степных почвах Русской равнины // Почвоведение. 2003. № 4. С. 465−475.

Водяницкий Ю.Н., Макаров М.И. Изменение свойств образцов влажных почв после их извлечения из разреза // Агрохимия. 2016. № 9. С. 84−91.

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., Минеев В.Г. Различие значений pH гидроморфных почв при полевом и лабораторном анализах // Вестник МГУ. Сер. 17, почвоведение. 2016. № 1. С. 3–9.

Водяницкий Ю.Н., Сивцов А.В. Образование ферригидрита, фероксигита и вернадита в почвах // Почвоведение. 2004. №. 8. С. 986–999.

Водяницкий Ю.Н., Шелоболина 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.

Водяницкий Ю.Н., Шоба С.А. Устойчивость минеральных почв к редукции Fe(III) // Вестник МГУ. Сер. 17, почвоведение. В печати.

Водяницкий Ю.Н., Шоба С.А. Эфемерные Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды в гидроморфных почвах // Почвоведение. 2015. № 3. С. 277–287.

Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв. М., 1995. 136 с.

Высоцкий Г.Н. Глей. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. С. 70–91.

Гилев В.Ю. Оксидогенез и редуктогенез в почвах на элювии и делювии пермских глин среднего Предуралья: Автореф. дис. … канд. с-х н. М., 2007. 22 с.

Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 206 с.

Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв. М.: Наука, 1974. 313 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. н. М., 1990. 20 с.

Добровольский Г.В. Почвы речных пойм центра Русской равнины. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1968. 295 с.

Жевелева Е.М. Особенности пространственного варьирования содержания состава и свойств ортштейнов в дерново-подзолистых почвах: Автореф. дис. … канд. биол. н. М., 1987. 25 с.

Заварзин Г.А., Колотилина Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию. М.: Университет, 2001. 256 с.

Заварзина Д.Г. Биогеохимические факторы преобразования соединений железа в восстановительной обстановке: Автореф. дис. … канд. г.-м. н. 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.

Зайдельман Ф.Р. Естественное и антропогенное переувлажнение почв. СПб.: Гидрометеоиздат, 1992. 288 с.

Зайдельман Ф.Р. Морфоглеегенез, его визуальная и аналитическая диагностика // Почвоведение. 2004. № 4. С. 389−398.

Зайдельман Ф.Р. Процесс глееобразования и его роль в формировании почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 300 с.

Зайдельман Ф.Р. Эколого-мелиоративное почвоведение гумидных ландшафтов. М.: Агропромиздат, 1991. 319 с.

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.

Зонн С.В. Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 206 с.

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.

Кириллова Н.П., Водяницкий Ю.Н., Силёва Т.М. Перевод цветовых характеристик почвы из системы Манселла в систему CIE–L*a*b* // Почвоведение. 2015. № 5. С. 527–535.

Кириллова Н.П., Силева Т.М. Анализ цвета почв с использованием цифровой фотокамеры // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Почвоведение. 2017. № 1. С. 16−22.

Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 341 с.

Ковалев В.А. Болотные минерально-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 1985. 327 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., Корнблюм Э.А. Мелиоративные проблемы освоения пойм степной зоны. М.: Наука, 1972. 220 с.

Козловский Ф.И., Корнблюм 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.

Корнблюм Э.А. Прогноз изменения глинистых минералов почв сухих и пустынных степей СССР при длительной культуре риса // Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978. С. 279−284.

Красильников П.В., Шоба С.А. Сульфатнокислые почвы Восточной Фенноскандии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 1997. 160 с.

Красильников П.В., Шоба С.А. Сульфатнокислые почвы Восточной Фенноскандии. Петрозаводск. Карельский научный центр РАН. 1997. 160 с.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.

Макаров М.И., Мулякова О.С., Малышева Т.И., Меняйло О.В. Влияние высушивания образцов горно-луговых альпийских почв на процессы трансформации соединений азота и углерода // Почвоведение. 2013. № 7. С. 850−859.

Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах и закономерности их географического распространения. М.: Наука, 1966. 284 с.

Минералогическая энциклопедия / Под ред. Фрей К. Л.: Недра, 1985. 512 с.

Мировая коррелятивная база почвенных ресурсов: основа для международной классификации и корреляции почв / Под ред. Таргульяна В.О. и Герасимовой М.И. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2007. 278 с.

Михайлова Н.А., Орлов Д.С. Оптические свойства почв и почвенных компонентов. М.: Наука, 1986. 118 с.

Оглезнев А.К. Новообразования тяжелых гидроморфных дерново-подзолистых почв и их значение для диагностики // Почвоведение. 1968. № 3. С. 27−39.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 325 с.

Перельман А.И. Биокосные системы Земли. М.: Наука, 1997. 158 с.

Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрея-2000, 1999. 762 с.

Пиневич А.В. Микробиология железа и марганца. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2005. 374 с.

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. н. М., 2002. 24 с.

Регуляторная роль почвы в функционировании таежных экосистем / Под ред. Добровольского Г.В. М.: Наука, 2002. 364 с.

Розанов Б.Г. Морфология почв. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1983. 320 с.

Романова А.В. Оксидогенез железа и марганца и тяжелые металлы в аллювиальных почвах южной тайги среднего Предуралья: Автореф. … дис. канд. биол. н. Уфа. 2012. 23 с.

Росликова В.И. Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996. 291 с.

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.

Сатаев Э.Ф. Режимы и оксидогенез почв на древнеаллювиальных отложениях Средне-Камской низменной равнины: Автореф. … дис. канд. с-х. н. М. 2005. 22 с.

Слобода А.В. Профильная и внутригоризонтная дифференциация веществ в поверхностно-глеевой суглинистой почве кустарниковой тундры // Почвоведение. 1980. № 1. С. 33-43.

Соколов И.А. Гидроморфное неглеевое почвообразование // Почвоведение. 1980. № 1. С. 21−32.

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.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 336 с.

Спозито Г. Теромодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. 240 с.

Таргульян В.О., Герасимова М.И., Целищева Л.К., Шоба С.А. Оглеение и морфотипы глея // Почвоведение. 1987. № 7. С. 16−24.

Толковый словарь по почвоведению / Под ред. Роде А.А. М.: Наука, 1975. 286 с.

Ципанова А.Н. Характеристика ортштейнов в тундровых поверхностно-глеевых почвах // Почвоведение. 1984. № 1. С. 107−113.

Balashova V.V., Zavarzin G.A. Anaerobic reduction of ferric iron by hydrogen bacteria // Microbiology 1980. V. 48. P. 635−639.

Barron V., Torrent J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color // J. Soil Sci. 1986. V. 37. P. 499−510.

Bell P.E., Mills A.L., Herman J.S. Biogeochemical conditions favoring magnetite formation during anaerobic iron reduction // Appl. Environ. Microbiol. 1987. V. 53. P. 2610−2616.

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.

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.

Breemen N. Lond-term chemical, mineralogocal, and morfological effects of iron-redox processe in periodically flooded soils // Iron in soils and clay minerals. NATO. Dordrecht: Reidel, 1988. P. 811-823.

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.

Burton E.D., Bush R.T., Sullivan L.A. Acid-volatile sulfide oxidation in costal flood plain drains: iron-sulfur cycling and effects on water quality // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 1217-1222.

Christiansen B.C., BalicZunic T., Petit P.-O., Frandsen C., et al. Composition and structure of an iron-bearing, layered double hydroxide (LDH) – Green rust sodium sulphate // Geochim. Cismochim. Acta. 2009. V. 73. P. 3579–3592.

Coates J.D., Ellis D.J., Blunt-Harris E.L., Gaw C.V., Roden E.E., Jovley D.R. Recovery of humic-reducing bacteria from a diversity of environments // Appl. Environ. Microbiol. 1998. V. 64. № 4. P. 1504–1509.

Coates J.D., Ellis D.J., Gaw C.V., Lovley D.R. Geothrix fermentans gen. nov., sp nov., a novel Fe(III)-reducing bacterium from a hydrocarbon-contaminated aquifer // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 1999. V. 49. P. 1615–1622.

Coates J.D., Councell T., Ellis D.J., Lovley D.R. Carbohydrate oxidation coupled to Fe(III) reduction, a novel form of anaerobic metabolism // Anaerobe. 1998. V. 4. P. 277–282.

Cornell R.M., Schneider W., Giovanoli R. Phase transformation in the ferrigydrite/ cysteine system // Polyhedron. 1989. V. 8. P. 2829–2836.

Doner H.E., Lynn W.C. Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals // Minerals in Soil Environmets. Madison, Wis. USA. 1989. P. 279–330.

Dong H., Kostka J.E., Kim J. Microscopic evidence for microbial dissolution of smectite // Clays Clay Minerals. 2003. V. 51. P. 502–512.

Dong H., Kukkadapu R.K., Fredrikson J.K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Kostandarithes H.M. Microbial reduction of structural Fe(III) in illite and goethite // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 1268–1276.

Dyar M.D., Delaney J.S., Sutton S.R. Fe XANES spectra of iron-rich micas // European J. Mineral. 2001. V. 13. P. 1079–1098.

Dyar M.D., Gunter M., Delaney J.S., Lanzarotti 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.

Ebinger M.H., Schulze D.G. Mn-substituted goethite and Fe-groutited synthesized at acid pH // Clays Clay Minerals. 1989. V. 37. N 2. P. 151–156.

Essaid H.I., Bekins B.A. Godsy E.M., Warren E. Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site // Water Resources Research. 1995. V. 31. № 12. P. 3309–3327.

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.

Feder F., Trolard F., Klingelhofer G., Bourrie G. In situ Mossbauer spectroscopy – Evidence for green rust (fougerite) in gleysol and its mineralogical transformation with time and depth // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 4463–4483.

Fialips C.-I., Huo D., Yan L., Wu J., Stucki J.W. Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite // Clays Clay Minerals. 2002. V. 50. P. 455–469.

Fischer W.R. Microbiological reactions of iron in soils // Iron in soils and clay minerals. NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. P. 715–748.

Fitzpatrick R.W., Self P.G. Iron oxyhydroxides, sulfides and oxyhydroxysufates as indicator of acid sulfate weathering environments. Advanc. GeoEcology. Reiskirchen 1997. V. 30. P. 227–240.

Fredrickson J.K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Dong H., Onsolt 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.

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 Minerals. 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 Minerals. 2002. V. 50. P. 223–239.

Genin J.-M.R., Bourrie G., Trolard F., Abdelmoula M., Jaffrezic A., Refai Ph., Maitre V., Humbert B., Herbillon A. Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)–Fe(III)

green rusts: occurrences of the mineral in hydromorphic soils // Environ. Sci. Technol. 1988. V. 32. P. 1058–1064.

Hansen H.C.B., Borggaard O.K., Sorensen J. Evalutin 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.

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.

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.

Komadel P., Lear P.R., Stucki J.W. Reduction and reoxidation of nontronite: Extent of reduction and reaction rates // Clays Clay Minerals. 1990. V. 38. P. 203–208.

Kostka J.E., Nealson K.H. Dissolution and reduction of magnetite by bacteria // Envir. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 2535–2540.

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 Minerals. 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.

Kukkadapu R.S., Zachara J.M., Fredrickson J.K. Kennedy D.W. Biotransformation of two-line ferriohydrite by dissimilatory Fe(III) reducing bacterium: Formation of carbonate green-rust in presence of phosphate // Geochim. Cosmochim Acta. 2006. V. 68. P. 2799–2924.

Lear P.R., Stucki J.W. Intervalence electron transfer and magnetic exchange in reduced nontronite // Clays Clay Minerals. 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.

Lee W., Batchelor B. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by ironbearing soil minerals. 2. Green rust // Envir. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 5348–5354.

Lewis D.G. Factors influencing the stability and properties of Green Rusts // Adv. GeoEcology. Reiskirhen, 1997. V. 30. P. 345–372.

Lin W. C., Coppi M. V., Lovley D. R. Geobacter sulfurreducens can grow with oxygen as a terminal electron acceptor // Appl. Environ. Microbiol. 2004. V. 70. P. 2525–2528.

Liu C., Zachara J.M., Gorby Y.A., Szecsody J.E., Brown C.F. Microbial reduction of Fe(III) and sorption/precipitation of Fe(II) on *Shewanella putrefacience* strain CN32 // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 1385–1393.

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. Microbial reduction of iron, manganese, and other metals // Adv. Agronomy. 1995. V. 54. P. 175–231.

Lovley D.R. Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: a review // Geomicrobiology J. 1987. V. 5. № 3/4. P. 375–399.

Lovley D.R. Reduction of iron and humics in subsurfase environments // Subsurfase Microbiology and Biogeochemistry / Eds. Fredrickson J.K., Fletcher M. 2001. P. 193–217.

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., Fraga J.L., Blunt-Harris E.L., Hayes L.A. Phillips E.J.P., Coates J.D. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction // Acta Hydrochim. Hydrobiol. 1998. V. 26. № 3. P. 152–157.

Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction // Adv. Microbial Physiology. 2004. V. 49. P. 219–286.

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. 4. P. 1472–1480.

Luca V., Cardile C.M. Improved detection of tetrahedral Fe^{3+} in nontronite SWa–1 by Mossbauer spectroscopy // Clay Minerals. 1989. V. 24. P. 555–560.

Lucassen E.C.H.E.T., Smolders A.J.P., Roelofs J.G.M. Potential sensitivity of mires to drought, acidification and mobilisation of heavy metals: the sediment S/(Ca + Mg) ratio as diagnostic tool // Environ. Poll. 2002. V. 120. P. 635–646.

Luu Y.-S., Ramsay J. A. Review: microbial mechanisms of accessing insoluble Fe(III) as an energy source // W. J. Microb. Biotechnol. 2003. V. 19. P. 215–225.

Moskowitz B.M., Frankel R.B., Bazylinski D.A., Jannasch H.W., Lovley D.R. A comparison of magnetite particles produced anaerobical-

ly by magnetotactic and dissimilatory iron-reducing bacteria // Geoph. Res. Letters. 1989. V. 16. № 7. P. 665–668.

Mullins C.E. Magnetic susceptibility or the soil and its significance in soil science – a review // J. Soil Sci. 1977. V. 28. № 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 soils and clay minerals. NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. P. 1–18.

O'Reilly S.E., Watkins J., Furukawa Y. Secondary mineral formation associated with respiration of nontronite, NAu-1 by iron reducing bacteria // Geochemical Transactions. 2005. V. 6. № 4. P. 67–76.

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.

Phillips E.J.P., Lovley D.R. Determination of Fe(III) and Fe(II) in oxalate extracts of sediment // Soil Sci. Soc. Am. J. 1987. V. 51. № 4. P. 938–941.

Postma D. Formation of ciderite and vivianite and porewater composition of recent bog sediment in Denmark // Chem. Geol. 1981. V. 31. P. 225–244.

Pye 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.

Rassmusen K., Willems M. Pyrite oxidation and leaching in excavated lignite soil // Acta Agric. Scand. 1981. V. 31. P. 107–115.

Roden E.E. Analysis of long-term bacterial vs. chemical Fe(III) oxide reduction kinetics // Geoch. Cosm. Acta. 2004. V. 68. P. 3205–3216.

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., Urrutia M.M., Mann C.J. Bacterial reductive dissolution of crystalline Fe(II) oxide in continuous-flow column reactors // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. P. 1062–1065.

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., 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 Miner. 2003. V. 51. № 1. P. 83–95.

Ross D.S., Hales H.C. Shea-Mccarthy G.C., Lanzirotti A. Sensitivity of soil manganese oxides: Drying and storage cause reduction // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. V. 65. P. 736–743.

Rozenson I., Heller-Kallai L. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites // Clays Clay Minerals. 1977. V. 25. P. 94–101.

Russell J.D., Goodman B.A., Fraser A.R. Infrared and Mossbauer studies of reduced nontronites // Clays Clay Minerals. 1979. V. 27. P. 63–71.

Saapanajaru T., Shea P.J., Comfort S.D. Green rust and oxide formarion 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 Aci. Plant Nutr. 1984. V. 30. P. 255–259.

Scheinost A.C., Schwertmann U. Color identification of iron oxides and hydroxysulfates: use and limitations // Soil Sci. Soc. Am. J. 1999. V. 63. P. 1463–1471.

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. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironment // Iron in Soils and Clay Minerals. NATO. Dordrecht: Reidel. 1988. 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., Taylor R.M. Iron oxides // Minerals in Soil Environments. / Madison (Wis.), 1977. P. 145–180.

Schwertmann U., Taylor R.M. Iron oxides // Minerals in soil environments. / Ed. J.B. Dixon and S.B. Weed, 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. № 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 petrolium-contaminated aquifer // Geobiology. 2004. V. 2. P. 67–76.

Stookey L.L. Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron // Anal. Chem. 1970. V. 42. P. 779–781.

Stuckey J.W., Schaefer M.V., Benner S.G., Fendorf S. Reactivity and speciation of mineral-associated arsenic in seasonal and permanent wetlands of the Mekong Delta // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 171. P. 143–155.

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 Minerals. 1984. V. 32. № 5. P. 350–356.

Stucki J.W., Lee K., Zhang L., Larson R.A. Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. P. 2081–2094.

Stucki J.W., Low P.F., Roth C.B., Golden D.C. Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling // Clays Clay Minerals. 1984. V. 32. P. 357–362.

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. Formation and properties of Fe(II)Fe(III) hydroxycarbonate and its possible significanse in soil formation // Clay Miner. 1980. V. 15. P. 369–382.

Taylor R.M., Schwertmann U. The influence of aluminum on iron oxides. I.The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe(II) system // Clays Clay Minerals. 1978. V. 26. P. 373–383.

Trolard F., Bourrie G. Fougerite a natural layered double hydroxide in gley soil: habitus, structure, and some properties // Clay Minerals in Nature. 2012. InThech. Ch. 9. P. 171–188.

Trolard F., Bourrie G. Geochemistry of green rusts and fougerite: a reevaluation of Fe cycle in soils // Adv. Agron. 2008. V. 99. Ch. 5. P. 227–287.

Trolard F., Bourrie G. Structure of fougerite and rusts and thermodynamic model for their stabilities // J. Geochem. Explor. 2006. V. 88. P. 249–251.

Trolard F., Genin J.M.R., Abdelmoula M., Bourrie G., Hambert 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.

Usman M., Hanna K., Abdelmoula M., Zegeye A., Faure P., Ruby C. Formation of green rust via mineralogical transformation of ferric oxides (ferrihydrite, goethite and hematite) // Appl. Clay Miner. 2012. V. 64. P. 38–43.

Van Bodegom P.M., Van Reeven J., Van der Gon H.A.C.D. Prediction reducible soil iron content from iron extraction data // Biogeochemistry. 2003. V. 64. P. 231–245.

Viscarra Rossel R.A., Minasny B., Roudier P., McBratney A.B. Colour space models for soil science // Geoderma. 2006. V. 133. P. 320–337.

World reference base for soil resources. Draft. Isss/Isric/Fao, Wageningen–Rome. 1994. 161 p.

World reference base for soil resources. Isss/Isric/Fao, Wageningen-Rome. 1998. № 84. 88 p.

Xiang S.-R., Doyle A., Holden P.A., Schimel J.P. Drying and rewetting effects on C and N mineralization and microbial activity in surface and subsurface California grassland soils // Soil Biol. Biochem. 2008. V. 40. P. 2281–2289.

Yee N., Shaw S., Benning L., Nguyen T.H. The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway // Am. Miner. 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 Fe^{3+} oxides in single phase suspensions and subsurfase materials // Am. Miner. 1998. V. 83. P. 1426–1443.

Zegeye A., Mustin C., Jorand F. Bacterial and iron oxide aggregation mediate secondary iron mineral formation: green rust versus magnetite // Geobiology. 2010. V. 8. P. 209–222.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение ... 3
Глава 1. Современные представления о гидроморфизме почв ... 5
Основные черты глеегенеза ... 5
Цвет глея ... 7
Оглеение почв разной текстуры ... 13
Восстановленный и обезжелезненный глей ... 14
Современное определение глея ... 16
Глава 2. Редукция (гидр)оксидов железа в почвах с развитым оксидогенезом ... 18
Место Fe(III)-редукции среди процессов с акцептированием электронов ... 18
Участие биоты в редукции Fe(III) ... 21
Роль органического вещества в редукции Fe(III) ... 23
Потеря (гидр)оксидов Fe в обезжелезненном глее ... 30
Глава 3. Оглеение как редукция Fe(III)-филлосиликатов в почвах с неразвитым оксидогенезом ... 35
Особенности редукции Fe(III)-филлосиликатов ... 37
Обезжелезнение и распад смектитов ... 39
Обезжелезнение, обескремнивание и распад нонтронитов ... 43
Обезжелезнение и распад иллитов ... 48
Превращение Fe(III)-филлосиликатов в переувлаженных почвах ... 50
Глава 4. Оксидогенез Fe в переувлажненных почвах ... 58
Фероксигит ... 60
Лепидокрокит ... 62
Ферригидрит ... 63
Гетит ... 63
Глава 5. Устойчивость минеральных почв к редукции Fe(III) ... 65
Теория расчета потенциальной редукции Fe(III) ... 66
Почвы с аккумулятивным распределением $Fe_{окс}$ ... 68
Почвы с бессистемным распределением $Fe_{окс}$ ... 73
Глава 6. Критерии гидроморфизма почв ... 78
Химический состав ортштейнов и критерий Зайдельмана ... 78
Критерий Швертмана ... 87
Критерий Водяницкого ... 89
Показатель окисленности валового железа ... 92

Глава 7. Стабильные Fe(II)-минералы гидрогенных почв 95
Гидрогенный магнетит 95
Сидерит и Fe^{2+}-кальцит 103
Вивианит 106
Диаграммы устойчивости Fe(II)-минералов 108
Глава 8. Эфемерные Fe(II)-минералы гидроморфных почв 112
Химический анализ подвижных соединений Fe(II) 113
Минералогические методы изучения Fe(II)-эфемеров 117
Состав и структура Fe(II)/Fe(III) двойных слоистых гидроксидов 120
Образование Fe(II)/Fe(III) двойных слоистых гидроксидов... 122
Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды в минеральных почвах 124
Fe(II)/Fe(III) двойные слоистые гидроксиды в торфяных почвах 126
Глава 9. Влияние окисления Fe(II) на свойства высушенных гидроморфных почв 129
Изменение pH 130
Артефакты при химическом анализе железа 133
Минерализация микробной биомассы 134
Ингибирование хемолитотрофных Fe(II)-окисляющих бактерий 136
Изменение цвета высушенных почв 137
Заключение 141
Список литературы 144
Содержание 158

Научное издание

Водяницкий Юрий Никифорович

ЖЕЛЕЗО В ГИДРОМОРФНЫХ ПОЧВАХ

Редактор, компьютерная верстка Е.В. Манахова

Подписано в печать с готового оригинал-макета 10.05.2017.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,30.
Тираж 200 экз. Заказ № 25.

ООО «АПР»
125319, г. Москва, ул. 1-я Аэропортовская, д. 6
Тел.: (495) 799-48-85
E-mail: aprzakaz@gmail.com