

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ПОЧВ

© 2010 г. Ю. Н. Водяницкий

*Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии,
119017, Москва, Пыжевский пер., 7*

В современной химии почв активно развиваются четыре главных направления: 1) химия органического вещества, 2) биохимические процессы в почвах, 3) химические основы охраны почв, 4) изучение почвы как химической мембраны и пула химических элементов. Интерес к изучению органического вещества, загрязнения почв и роли почвы как химического компонента окружающей среды отражает прагматические тенденции в современной химии почв. Многие достижения в химии почв сейчас связаны с использованием новых неспецифических методов анализа, в первую очередь физических. Наибольшие успехи достигнуты в идентификации индивидуальных соединений химических элементов в почве при использовании синхротронной рентгеновской техники.

Ключевые слова: химия почв, органическое вещество почв, биохимические процессы, охрана почв, пул химических элементов.

ВВЕДЕНИЕ

Почвоведение, как и любая другая «живая» наука, развивается. При этом некоторые ее направления развиваются ускоренно, формируются новые «точки роста» или даже целые области. Меняются приоритеты почвенных исследований: в промышленно развитых странах больше уделяют внимание исследованиям по охране окружающей среды, чем работам в области сельского и лесного хозяйств (Baveye, 2006; Bouma, 2006; Breuning-Madsen, 2006; Frossard, 2006). Среди новых проблем, стоящих перед человечеством, выделяют: увеличение сброса питательных элементов и поллютантов в окружающую среду, уменьшение запасов природных ресурсов (подземной воды, нефти, фосфатов), роста урбанизации, снижение биоразнообразия, ухудшение здоровья человека. Это все – «глобальное изменение» последних лет (Frossard, 2006), которые только усиливаются при увеличении населения планеты. Во всех изменениях окружающей среды почва участвует прямо или косвенно, что требует от почвоведов комплексных исследований.

Проследить тенденции развития химии почв важно по ряду причин. Для государственных органов важно планировать смену финансовых потоков, для сообщества почвоведов – выбрать наиболее перспективные направления. Это особенно важно из-за уменьшения числа почвоведов в России в последние 20 лет – на решение всех проблем специалистов не хватит. Значительное сокращение числа почвоведов, включая докторов наук (на 40% за 10 лет), отмечено также в университетах США и Канады (Baveye, 2006).

Цель настоящей работы – оценить новые тенденции в развитии одного из направлений почвоведения – химии почв.

Наиболее очевидны следующие пути развития современной химии почв: увеличение числа работ экологической направленности, исследование почв совместно с другими средами, рост биохимических исследований и широкое внедрение неспецифических методов анализа. Рассмотрим каждое из них подробно.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В пособии Д.С. Орлова и соавт. «Химия почв» дано следующее определение: «химия почв – это раздел почвоведения, изучающий химические основы почвообразования и плодородия почв» (2005, с. 531). Можно констатировать, что это определение не полное: в нем нет упоминания о роли химии в охране почв. Между тем почвоохранная тематика доминирует в информационном потоке по химии почв. Приведем только один пример. В реферативном журнале «Почвоведение и Агрохимия» (2009) дисциплина «Химия почв» разделена на 15 направлений. Два последних – это «Органическое вещество почв» и «Загрязнение почв». В выпусках журнала за 2009 г. именно эти направления доминируют по количеству рефератов: «Органическое вещество почв» включает 28% всех публикаций по химии почв, а «Загрязнение почв» – 43%. На остальные 13 направлений (среди них «Поглотительная способность», «Почвенная кислотность», «Почвенный раствор», а также «Макро- и Микроэлементы» и др.) приходится в сумме 29% публикаций. Заметно явно неравномерное развитие направлений химии почв. Очевидна смена объектов исследований с нативных почв на загрязненные, включая городские, а также растущий интерес к изучению органического вещества почв.

Химические поллютанты делятся на органические (более опасные) и неорганические (менее опасные). Среди органических поллютантов в загрязненных почвах главное внимание почвоведы уделяют нефти (Геннадиев, Пиковский, 2010; Солнцева, 1998; Трофимов, 2007; Roden, 2003) и полициклическим ароматическим углеводородам (Геннадиев, Пиковский, 2007; Геннадиев и др., 2006; Пиковский и др., 2002). Среди неорганических поллютантов в загрязненных почвах почвоведы в основном изучают тяжелые металлы и металлоиды (Большаков и др., 1993; Водяницкий, 2005; 2008; Мотузова, Безуглова, 2007; Пинский, 1997; Manseau et al., 1996; 2000; 2003; Morin et al., 1999; 2003; Paktung et al., 2003; Scheinost et al., 2002). При этом почти все внимание уделяется твердофазным аэрогенным тяжелым металлам, поступающим из воздушных выбросов. Вместе с тем часто оказываются сильно загрязненными аллювиальные почвы, особенно в поймах малых рек, принимающих промышленные стоки и превращающихся в сточные каналы. Аллювиальные почвы, загрязненные концентрированными промышленными стоками, исследованы недостаточно.

Об интересе почвоведов к почвоохранной тематике говорит успех конференций «Современные проблемы загрязнения почв», периодически созываемых кафедрой химии почв факультета почвоведения МГУ. В трудах конференций публикуется сотни тезисов. По ним можно судить о направлениях почвозащитной тематики, таким как (1) трансформация и миграция химических поллютантов в почвах и сопредельных средах, (2) влияние поллютантов на химические, физические и биологические свойства почв, (3) мониторинг загрязненных почв и (4) санация загрязненных почв. Санация делится на ремедиацию слабозагрязненных почв и рекультивацию сильнозагрязненных. В России рекультивация состоит в замене загрязненной почвы на чистую. За рубежом загрязненную почву снимают, очищают в специальных резервуарах и возвращают на место. Все эти направления почвозащитной тематики отражены в литературе. Таким образом, классическое определение химии почв следует расширить за счет химических основ охраны почв.

Исследование почв как компонента окружающей среды. В последние годы заметно усиливается стремление изучать химические процессы во всей окружающей среде, т.е. учитывать взаимо-

действие почвы со смежными средами: атмосферой, земной корой и гидросферой. Почву стараются рассматривать не изолированно, а как важное звено в сложных системах, например, подземные углеводороды → почва → атмосфера, атмосфера → почва → грунтовые воды, почва → грунтовые воды и почва ↔ атмосфера. Приведем некоторые примеры.

В рамках системы подземные углеводороды → почва → атмосфера много работ посвящено почве как химической мембране на пути эмиссии летучих углеводородов в районах нефтяных и газовых месторождений и хранилищ газа в атмосферу (Можарова, 2009). Благодаря деятельности метанооксиляющих бактерий в почве некоторая доля метана превращается в CO₂, затем часть его утилизируется растениями, а другая часть поступает в атмосферу. При этом доля метана, как наиболее опасного парникового газа, снижается.

Многочисленные работы посвящены изучению системы атмосфера → почва → грунтовые воды. В связи проблемой выпадения кислотных дождей интенсивно исследуется буферная роль почвы, защищающей грунтовые воды от подкисления (Соколова и др., 2001). Подкисление почвенного раствора и грунтовых вод способствует повышению в них концентрации Al, Mn и ряда катионогенных тяжелых металлов (Cu, Zn и др.). В Западной и Центральной Европе после принятия жестких мер по охране воздуха кислотные дожди прекратились, pH почвенного раствора стал возвращаться к нейтральному уровню. Это привело к сокращению исследований, посвященных подкислению почв.

Но обнаружилось неожиданное последствие очистки атмосферного воздуха от серы: с возвращением pH почвенного раствора к нейтральному уровню в грунтовой воде резко возросло содержание мышьяка. Одна из причин – снижение сорбции арсената почвой при росте pH. Кроме того, на орошаемых землях произошла активизация бактерий железоредукторов, которые способствуют растворению гидроксидов железа – главной фазы-носителя мышьяка в почвах (Vesely, Majer, 1996; Vesely et al., 2002).

В рамках системы почва → грунтовые воды загрязненная почва становится источником загрязнения грунтовых вод, а затем – рек и морей. Рассмотрим два вида загрязнения. Начнем с загрязнения почв летучими органическими соединениями. Они поступают в

почву при проливах в местах добычи нефти, во время аварий при ее транспортировке, на предприятиях химической промышленности, при сжигании углеводородов автотранспортом и предприятиями энергетического сектора (Бреус, Мищенко, 2006). Многие летучие органические соединения обладают высокой токсичностью, мутагенным и канцерогенным действием. Особую опасность они представляют, поступая в грунтовые воды и заражая подземные запасы питьевой воды. В грунтовых водах чаще всего выявляют ароматические углеводороды (о-ксилол и стирол), хлорпроизводные углеводороды (пентахлорэтан и хлористый метил), бромпроизводные углеводородов (1,2-дибромэтан и трибромэтан), альдегиды (акролеин), кетоны (метилбутилкетон) и серосодержащие соединения (дисульфид углерода) (Бреус, Мищенко, 2006).

Другая проблема связана со сверхвысоким удобрением почв, что характерно для ряда Западных стран. Элементы питания вымываются из почв и поступают с грунтовой водой в реки и моря. Исследования в рамках системы почва → грунтовые воды получили в Нидерландах государственную поддержку (Boima, 2006). Более того, специалистами ставится вопрос об оформлении новой дисциплины «гидропедология» (Baveye, 2006).

В рамках системы атмосфера ↔ почва в последние годы уделяется все больше внимания изучению почвенного органического вещества как основного пула углерода в условиях увеличения концентрации парниковых газов в атмосфере. В органическом веществе почв мира содержится в 3 раза больше углерода, чем во всей наземной растительности. Почвенный углерод составляет существенную часть глобального круговорота углерода. Ежегодно почвенный покров мира отдает в атмосферу около 5% своих запасов углерода за счет образования углекислого газа из почвенного органического вещества, что в 20 раз превышает эмиссию CO₂ в результате антропогенной деятельности, но в естественных условиях запас углерода в почвах восполняется годичной продукцией биомассы (Возможности современных..., 2000; Заварзин, 2003; Кудяров, 1994).

Эти комплексные исследования становятся приоритетными в работах химиков почв. Проведение комплексных исследований способствует современной системе образования, в которой почву

изучают взаимосвязано со смежными средами. В американских университетах организованы факультеты земельных, воздушных и водных ресурсов. В британских университетах курс почвоведения читают на отделениях наук о земле и экологии и охраны окружающей среды, в швейцарских университетах – на факультетах охраны окружающей среды и наук о земле и окружающей среде. Количество публикации по почвоведению в реферируемых журналах мира увеличивается экспоненциально, но среди авторов менее 15% работают в почвенных организациях (Baveye, 2006).

Увеличение комплексности исследований имеет и оборотную сторону – рассеяние хемопочвенной информации. Особенно это заметно за рубежом, где статьи по химии почв публикуются не только в почвенных журналах, но и в других изданиях наук о земле. Статьи по химии почв постоянно публикуются в журналах: *Geobiology*, *Chemosphere*, *Bioremediation Journal*, *Environmental Science and Technology*, *Journal of Contaminant Hydrology*, *Journal of Environmental Monitoring*, *American Mineralogist*, *Analitica Chimica Acta*, *Environmental Technology*, *Journal of Environmental Quality*, *American Journal of Science*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *Nature*, *Science* и др. В результате многие из этих публикаций не попадают в поле зрения химиков почв, а соответствующие достижения не находят отражения в учебниках.

К счастью, рассеяние информации компенсируется выпуском сборников на ту или иную хемопочвенную тематику, составленных коллективом авторов. Эти сборники могут стать основой глав обновленных учебников «Химия почв». Таким образом, главные направления химии почв нужно дополнить еще одним: почва как химическая мембрана и депо химических элементов в окружающей среде.

ИЗУЧЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЧВАХ

Роль микроорганизмов в химических превращениях в почвах очень велика. Наиболее изучены циклы элементов питания в системе почва – растение – атмосфера. Цикл химического элемента включает его поглощение растением из почвы, возврат в почву после отмирания растения и микробное разложение его остатков, переход элемента в доступное для нового поглощения состояние.

Биохимический круговорот хорошо изучен для азота, углерода, фосфора и серы. Эти биохимические процессы активно изучаются агрохимиками и геохимиками.

К области химии почв традиционно относят участие других элементов, в частности железа. В качестве примера рассмотрим участие микроорганизмов в редукции Fe(III) в анаэробных условиях. Важность этого процесса определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, хемобиологическая редукция железа лежит в основе широко распространенного явления оглеения переувлажненных почв. Во-вторых, Fe(III) выступает как акцептор электронов при окислении многих органических поллютантов, включая углеводороды в гидроморфных почвах.

Участие микроорганизмов определяет специфику почвенно-химических процессов, что отличает их от абиотических химических процессов в литосфере. Оказалось, что микроорганизмы не только ускоряют многие химические реакции в почвах (это хорошо известно), но и определяют своеобразие этих реакций.

Биохимическая редукция железа в гидроморфных почвах. Благодаря переменной окисленности, железо участвует в различных почвенных редокс процессах (Водяницкий, 2007; Водяницкий, Шелоболлина, 2007; Кауричев, Орлов, 1982). Редукция Fe(III) в переувлажненных почвах идет за счет энергии органического вещества, при этом само оно окисляется.

В начале 80-х годов XX в. были описаны первые диссимиляционные железовосстанавливающие бактерии (Balashova, Zavarzin, 1980; Lovley, 1987; Lovley, Phillips, 1988). Протеобактерии *Shewanella* и *Geobacter* различаются не только по своему филогенетическому положению, но и по физиологии. Наиболее распространенные доноры электронов, используемые этими бактериями – органические кислоты (Lovley, Phillips, 1986; Roden, 2003). Традиционные методы культивирования микроорганизмов оказываются мало эффективными для изучения данной группы бактерий. Поэтому в настоящее время их изучают независимо от культивирования, используя молекулярные (генетические) методы, такие как анализ библиотек клонов 16S rДНК.

Участие биохимической редукции железа в окислении нефти в почвах. Механизмы природной деструкции органических поллютантов зависят от редокс режима. Если поверхностный загрязнен-

ный слой почвы подвергается действию кислорода воздуха, действующего как окислитель, то в нижних переувлажненных слоях обилие легких, высокоэнергетичных фракций нефти способствует развитию анаэробных процессов. Развивается вторичный техногенный глеегенез (Русанова, 2008; Солнцева, 1998).

Природные микроорганизмы используют отдельные фракции нефти в качестве доноров электронов (Baedecker et al., 1993; Bekins et al., 1999; Cozzarelli et al., 1994; Lovley et al., 1989). Со временем нефтезагрязненная почва и подстилающие слои обогащаются моноароматическими углеводородами, такими как бензол C₆H₆, толуол C₇H₈, этилбензол C₈H₁₀, ксилол C₆H₄(CH₃)₂. В водонасыщенных слоях, загрязненных ароматическими углеводородами, образуются обширные зоны анаэробнозона (Anderson, Lovley, 1997; Lovley et al., 1989), где Fe(III) выступает главным акцептором электронов при окислении органических поллютантов.

В отличие от нативных почв, где оглеение справедливо рассматривается как деградационный процесс, в минеральных загрязненных почвах техногенное оглеение можно оценивать с положительным знаком, так как при этом окисляются органические поллютанты, которые в противном случае с водотоком попадают в реки и озера. Роль биохимической редукции Fe(III) может быть существенной. На месте разлива нефти в шт. Миннесота, США за 12 лет после аварии за счет редукции Fe(III) в анаэробной зоне окислилась 1/3 всех деградировавших органических поллютантов (Essaid et al., 1995). В окислении органических поллютантов участвуют как гидроксиды железа, так и глинистые минералы, обогащенные Fe(III) (Shelobolina et al., 2004). В зоне анаэробнозона деструкция органических поллютантов начинается не сразу, а по прошествии ряда лет после активизации соответствующих природных микроорганизмов.

В условиях, когда окисление органического вещества сопряжено с редукцией Fe(III), метаногенез тормозится (Lovley, 1991), так как концентрация доноров электронов опускается до уровня, слишком низкого для метаногенных бактерий. Когда активные гидроксиды железа вносили в метаногенный осадок, содержание в нем метана уменьшалось на 50–100%. При этом внесение гидроксидов железа не снижало скорость деструкции органического вещества, так как уменьшение потока электронов в реакции мета-

ногенеза компенсировалось ростом его потока в реакции редукции Fe(III). Концентрация водорода была значительно ниже в осадке, обогащенном Fe(III), чем в зоне метаногенеза. Бактерии-железоредукторы способны «оттеснить» метанопродуцирующие бактерии от главных доноров электронов (Bond, Lovley, 2002; Lovley, Phillips, 1986; 1988). Редукция Fe(III) достигает максимума быстрее, чем метаногенез (Essaid et al., 1995).

С глобальной точки зрения редукция Fe(III), способствующая эмиссии CO₂, меньше нарушает исходный баланс газов в атмосфере, чем превращение компонентов нефти в метан, поскольку за индустриальную эпоху в составе атмосферы содержание метана увеличилось значительно больше, чем углекислого газа: прирост 150 и 30% (Мотузова, Безуглова, 2007). Кроме того, метан как парниковый газ в 20 раз опаснее диоксида углерода по вкладу в глобальное потепление (Глаголев, 2008).

При охлаждении почв редукция Fe(III) сменяется спонтанным оксидогенезом железа, и в почвах с контрастным температурным режимом в течение года идут колебательные реакции: редукция ↔ окисление. Образующиеся зимой оксиды железа летом редуцируются до Fe(II) и возобновляют сопряженную реакцию окисления органических поллютантов при застойном режиме влажности. При мониторинге нефтезагрязненных переувлажненных почв следует обращать особое внимание на формы соединений железа.

ШИРОКОЕ ВНЕДРЕНИЕ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Важные изменения происходят и в аналитической химии почв в связи с развитием инструментальной техники. Заметно увеличилась роль неспецифических методов, преимущественно физических, дополняющих и даже заменяющих традиционные химические. Например, физические методы (рентгенофлуоресцентный, нейтроноактивационный и другие) практически вытеснили методы «мокрой» химии при изучении валового химического состава почв, особенно – рассеянных элементов (Никонов и др., 1997; 1999; Самонова, 1992; Olmez et al., 1991). Именно использование физической техники способствовало расширению знаний о редких тяжелых металлах в почвах, включая лантаниды (Savichev, Vodyanitskii, 2009).

Перечислим новые физические методы исследования молекулярной структуры сложных химических соединений – это инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием, ядерный магнитный резонанс твердой фазы, резонанс электронного спина, просвечивающая микроскопия высокого разрешения, растровая туннельная микроскопия, атомная силовая микроскопия, изотопный состав химических элементов и, наконец, чрезвычайно эффективная синхротронная рентгеновская техника (Возможности современных..., 2000).

Д.С. Орлов (Орлов и др., 2005) сожалел, что для большого числа химических элементов в почвах пока преобладают фракционные характеристики, основанные на различиях в растворимости, которые не могут заменить идентификации индивидуальных соединений. Особенно проблема обострилась при изучении загрязненных почв, для которых механическое перенесение систем вытяжек, разработанных для фоновых почв, привнесло дополнительные неопределенности и погрешности. В промышленно загрязненных почвах увеличивается доля фосфатов, сульфидов, арсенатов, для экстракции которых нет адекватных реактивов. На решение проблемы идентификации индивидуальных соединений в почвах (особенно загрязненных) направлены громадные усилия. Обсудим успехи в этом отношении на примере изучения тяжелых металлов и гумуса.

Химический групповой состав соединений железа в силу неопределенности результатов и малой селективности реагентов заменяется мессбауэровской спектроскопией и магнитными анализами (Бабанин и др., 1995). Вместо определения химического группового состава тяжелых металлов и металлоидов применяют методы синхротронной рентгеновской техники, с помощью которой изучают состав твердой фазы в микрообъеме, состояние окисления элементов с переменной валентностью, распределение тяжелых металлов и металлоидов в ненарушенных почвенных образцах и характер их связи с фазами-носителями. Для этого используют рентгеновскую микрофлуоресценцию (μXRF), рентгеновскую микродифракцию (μXRD), анализ рентгеновских спектров вблизи полосы поглощения (XANES) и расширенный анализ тонкой структуры спектров поглощения (EXAFS). Эта структурная техника имеет необходимую специализацию: чувствительность к

слабоупорядоченным частицам и достаточный предел идентификации форм тяжелых металлов при их содержании свыше ~0.01%. Тонкая структурная информация, выявляемая из анализа нескольких сфер атома, позволяет обнаружить основные формы тяжелых металлов (Водяницкий, 2005; 2008; Cotter-Howells et al., 1994; Dahn et al., 2002; Hesterberg et al., 1997; Kim et al., 2003; Manceau et al., 1996; 2000; 2002; 2004; Morin et al., 1996; 2003; Paktung et al., 2003; Scheinost et al., 2002; Schulze et al., 1995; Sutton et al., 1999. Waychunas et al., 1993).

Подчеркнем, что EXAFS-спектроскопия позволяет не только идентифицировать рассеянные фазы тяжелых металлов (Pb, Cu и др.), но также и устанавливать механизмы сорбции тяжелых металлов фазами-носителями. Этим методом выявлены разные механизмы сорбции Zn глинистыми минералами (Manceau et al., 2002;).

В торфяных почвах процессы изменения тяжелых металлов связаны не с глинистыми минералами, а с органическим веществом и с серой. Важно также знать формы серы в составе биопрепаратов: фульватов и гуматов, используемых при ремедиации почв для фиксации тяжелых металлов. Сера относится к элементам переменной окисленности: от -1 до +6, каждой из которых соответствует свое соединение. Химическими методами точно определить валентность соединений серы не удавалось. Но использование XANES-спектроскопии кардинально изменило ситуацию в лучшую сторону (Hundall et al., 2000; Morra et al., 1997; Xia et al., 1998).

Изучение изотопного состава ряда элементов также связано с прогрессом развития инструментальной техники. Этот подход используют для решения разных задач. Изотопный метод позволяет установить природные и антропогенные источники поступления свинца в почву, выявить долю техногенного свинца в почвах, отделив его от фоновой части, а в крупных городах – выявлять источники загрязнения почв (Ладонин, Пляскина, 2007; Varon et al., 2006; Nowack et al., 2001). Изотопы углерода и кислорода используют для реконструкции прошлых процессов и условий почвообразования. И, наконец, при экспериментальном подходе в почву вносят определенный изотоп, например, азота ^{15}N , который слу-

жит меткой при изучении круговорота азота (Возможности современных..., 2000).

Химические характеристики гумусовых веществ дополняются исследованиями структурных фрагментов на основе газожидкостной хроматографии, определения молекулярных масс с помощью гель-хроматографии, а также методов электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов (Орлов и др., 2005). Изучение нефтяного загрязнения почв потребовало привлечения методов органической химии (Васильконов, 2009; Трофимов, 2007).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современной химии почв активно развиваются четыре главных направления: 1) изучение химии органического вещества почвы, 2) биохимических процессов в почвах, 3) химические основы охраны почв, 4) почвы как химической мембраны и пула химических элементов.

Интерес к исследованию органического вещества, загрязнения почв и роли почвы как химического компонента окружающей среды отражает прагматические тенденции в современной химии почв. Этот прагматический подход использует и развитие неспецифических методов анализа, в первую очередь физических. Наибольшие успехи достигнуты при использовании синхротронной рентгеновской техники: идентифицируются индивидуальные соединения микроэлементов, а также выявляются особенности сорбции элементов твердой фазой почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В. Магнетизм почв. М.–Ярославль, 1995. 222 с.
- Большаков В.А., Краснова Н.М., Борисочкина Т.И., Сорокин С.Е., Граковский В.Г. Аэротехногенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекultyвация. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1993. 90 с.
- Бреус И.П., Мищенко А.А. Сорбция летучих органических загрязнителей почвами (обзор литературы) // Почвоведение. 2006. № 12. С. 1413–1426.
- Васильконов Е.С. Особенности рекультывации нефтезагрязненных почв Западной Сибири (на примере территории Среднего

Приобья). Автореф. дис... канд. биол. наук. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2009. 26 с.

Водяницкий Ю.Н. Редукционное биогенное преобразование слоистых силикатов, содержащих Fe(III) (обзор литературы) // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1513–1522.

Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. 2005. 109 с.

Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Почв. ин-т им. Докучаева. 2009. 181 с.

Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы в почвах. М.: Почв. ин-т им. Докучаева. 2008. 164 с.

Водяницкий Ю.Н., Шелоболдина Е.С. Биологическая редукция (гидр)оксидов железа (III) в почвах и роль природного органического вещества в этом процессе // Агрохимия. 2007. № 8. С. 87-96.

Возможности современных и будущих фундаментальных исследований в почвоведении / Пер. с англ. М.И. Герасимовой. М.: Геос, 2000. 131 с.

Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И. Карты устойчивости почв к загрязнению нефтепродуктами и полициклическими ароматическими углеводородами: метод и опыт составления // Почвоведение. 2007. № 1. С. 80–92.

Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И. Нефть и почвенный покров // Современные проблемы загрязнения почв. III Межд. научная конференция. М., 2010. С. 32–36.

Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Чернянский С.С., Алексеева Т.А. Геохимия полициклических ароматических углеводородов при техногенном загрязнении окружающей среды // Геохимия биосферы. М.–Смоленск, 2006. С. 17–18.

Глаголев М.В., Чистотин М.В., Шнырев Р.А., Сирин А.А. Летно-осенняя эмиссия диоксида углерода и метана осушенными торфяниками, измененными при хозяйственном использовании, и естественными болотами // Агрохимия. 2008. № 5. С. 46–58.

Заварзин Г.А. Цикл углерода в природных экосистемах России // Природа. 1993. № 7. С. 15–18.

Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 246 с.

Кудеяров В.Н. Выделение углекислого газа почвенным покровом России // Природа. 1994. № 7. С. 37-43.

Ладонин В.В., Пляскина О.В. Использование изотопных отношений для выявления источников загрязнения почв Юго-восточного административного округа г. Москвы свинцом // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. научная конференция. М., 2007. Т. 2. С. 208–212.

Можарова Н.В. Функционирование и формирование почв над подземными хранилищами природного газа // Автореф. дис... докт. биол. наук. М., 2009. 48 с.

Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Гаудеамус, 2007. 237 с.

Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В. Рассеянные элементы в Al-Fe-гумусовых почвах // Почвоведение. 1997. № 11. С. 1319–1331.

Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В. Рассеянные элементы в подзолистых Al-Fe-гумусовых почвах в условиях воздушного загрязнения медно-никелевым производством и изменяющегося литогенного фона // Почвоведение. 1999. № 3. С. 370-382.

Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высшая школа, 2005. 557 с.

Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1132-1140.

Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушино: Ин-т почвоведения и фотосинтеза. 1997. 162 с.

Почвоведение и агрохимия, реферативный журнал. М.: ВИНТИ, 2009. № 1–12.

Русанова Г.В. Микроморфологическая диагностика загрязнения криогенных почв нефтяными углеводородами // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути к инновациям. 1-я научно-практ. конф. М., 2008. С. 258–259.

Самонова О.А. Редкоземельные элементы: лантан, церий, самарий, европий – в лесостепных почвах Приволжской низменности // Почвоведение. 1992. № 6. С. 45–50.

Соколова Т.А., Дронова, Т.Я., Толпеишта И.И., Иванова С.Е. Взаимодействие лесных суглинистых подзолистых почв с модельными кислыми осадками и кислотнo-основная буферность подзолистых почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 207 с.

Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 170 с.

Трофимов С.Я. Актуальные проблемы рекультивации нефтезагрязненных почв таежной зоны // Современные проблемы загрязнения почв. II Межд. науч. конф. М., 2007. Т. 1. С. 36–37.

Anderson R.T., Lovley D.R. Ecology and biogeochemistry of in situ groundwater bioremediation // Adv. Microbial Ecol. 1997. V. 15. P. 289–350.

Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Siegel D.I., Bennet P.C., Eganhouse R.P. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer. 3. Biochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater // Appl. Geochem. 1993. V. 8. P. 569–586.

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

Baveye P. A vision for future of soil science. The future of soil science / Ed. A.E. Harttemink. Wageningen, 2006. P. 10–12.

Baron S., Carignan J., Ploquin A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France) // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5319–5326.

Bekins B.A., Godsy E.M., Warren E. Distribution of microbial natural physiological types in an aquifer by crude oil // Microbial Ecology. 1999. V. 37. P. 263–275.

Bond D.R., Lovley D.R. Reduction of Fe(III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones // Environ. Microb. 2002. V. 4. P. 115–124.

Bouma J. Future of soil science. The future of soil science / Ed. A.E. Harttemink. Wageningen, 2006. P. 22–24.

Breuning-Madsen H. The future of soil science in industrial societies. The future of soil science / Ed. A.E. Harttemink. Wageningen, 2006. P. 25–27.

Cotter-Howells J.D., Cheampness P.E., Charnock J.M., Patrick R.A.D. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS // Eur. J. Soil Sci. 1994. V. 45. P. 393–402.

Cozzarelli I.M., Baedecker M.J., Eganhouse R.P., Goerlitz D.F. Geochemical evolution of low molecular weight organic acids derived from degradation of petroleum contaminants in groundwater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 863–877.

Dahn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M., Baeyens B., Bradbary H., Morales M. Neof ormation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite. A kinetic study by powder and polarized EXAFS // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 2335–2347.

Essaid H.I., Bekins B.A., Godsy E.M., Warren E., Baedecker M.J., Cozzarelli I. Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site // Water Resources Research. 1995. V. 31. P. 3309–3327.

Frossard E. The future of soil science: the role of soils for the society and the environment. The future of soil science / Ed. A.E. Harttemink. Wageningen. 2006. P. 46–48.

Hesterberg D., Savers D.E., Zhou W., Plummer G.M., Robarg W.P. X-ray adsorption spectroscopy of lead and zinc speciation in a contaminated groundwater aquifer // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2840–2846.

Hundall L.S., Carmo A.M., Bleam W.L., Thompson M.L. Sulfur in biosolis-derived fulvic acid: characterization by XANES spectroscopy and selective dissolution approaches // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 5184–5188.

Kim C.S., Bloom N.S., Rytuba J.J., Brown G.E. Mercury speciation by X-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: A comparison of speciation methods // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 5102–5108.

Lovley D.R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // Microbiol. Review. 1991. V. 55. P. 259–287.

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., Baedecker M.J., Lonergan D.J., Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Phillips E.J.P., Siegel D.I. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction // Nature. 1989. V. 339. P. 297–299.

Lovley D.R., Phillips E.J.P. Organic matter mineralization with reduction of iron in anaerobic sediments // Appl. Environ. Microbiol. 1986. V. 51. P. 683–689.

Lovley D.R., Phillips E.J.P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese // *Appl. Environ. Microbiol.* 1988. V. 54. P. 1472–1480.

Manceau A., Boisset M.C., Sarret G., Hazemann J.L., Mench M., Cambier P., Prost R. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 1540–1552.

Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Harge J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J.L., Chateigner D., Lamble G.M. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // *American J. Sci.* 2000. V. 300, P. 289–343.

Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* Washington, 2002. V. 49. P. 341–428.

Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., Macdowell A.A., Geoffrey N., Sposito G., Padmore H.A. Molecular-scale speciation of Zn and Ni soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 75–80.

Morin G., Juillot F., Casiot C., Bruneel O., Persone J.-C., Elbaz-Poulichet F., Leblanc M., Ildefonse P., Calas G. Bacterial formation of tooeleite and mixed arsenic (III) or arsenic (V) – iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France. A XANES, XRD, and SEM study // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 1705–1712.

Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown J.E. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption process // *Am. Mineral.* 1999. V. 84. P. 420–434.

Morra M.G., Fendorf S.E., Brown P.D. Speciation of sulfur in humic and fulvic acids using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 683–688.

Nowack B., Obrecht J.-M., Schlupe M., Schulin R., Hansmann W., Koppel V. Elevated lead and zinc contents in remote alpine soils of the Swiss National Park // *J. Environ. Qual.* 2001. V. 30. P. 919–926.

Olmez I., Sholkovitz E.R., Hermann D., Eganhouse R.P. Rare earth elements in sediments off Southern California: A new Anthropogenic indicator // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. P. 310–331.

Paktung D., Foster A., Laflamme G. Speciation and characterization of arsenic in Ketz River mine tailings using X-ray adsorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2067–2074.

Roden E.E. Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction. *Environ. Science Technol.* 2003. V. 37. P. 1319–1324.

Savichev A.T., Vodyanitskii Yu.N. Determination of barium, lanthanum and cerium contents in soil by X-ray radiometric method // *Eurasian Soil Sci.* 2009. № 13. P. 1461–1469.

Scheinost A.C., Krczchmar R.S., Prister S., Roberts D.R. Combining selective sequential extractions, X-ray adsorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 5021–5028.

Shelobolina E.S., Anderson R.T., Vodyanitskii Y.N., Sivtsov A.V., Vuretich R., Lovley D.R. Importance of clay size minerals for Fe(III) respiration in a petroleum-contaminated aquifer // *Geobiology.* 2004. V. 2. P. 67–76.

Schulze D.G., Sutton S.R., Bajt S. Determining manganese oxidation state in soils using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995. V. 59. P. 1540–1548.

Sutton S.R., Rivers M.L. Hard X-ray synchrotron microprobe techniques and applications // *Synchrotron X-ray methods in clay science / Eds.: D. Schulze, P. Bertsch, J. Stucki.* 1999. P. 146–163.

Vesely J., Majer V. The effect of pH and atmospheric deposition on concentrations of trace elements in acidified surface waters: A statistical approach // *Water, Air, Soil Poll.* 1996. V. 88. P.

Vesely J., Majer V., Norton S.A. Heterogeneous response of central European to decreased acidic atmospheric deposition // *Environmental Pollution.* 2002. V. 120. P. 275–281.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. Surface chemistry of ferricydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 2251–2269.

Xia K., Weesner F., Bleam W.F., Bloom P.R., Skyllberg U.L., Helmke P.A. XANES studies of oxidation states of sulfur in aquatic

and soil humic substances // Soil Sci. Soc. Am. J. 1998. V. 62. P. 1240–1246.