

СОДЕРЖАНИЕ

Биогеохимия

- Водяницкий Ю.Н., Шоба С.А. Биогеохимия углерода, железа и тяжелых металлов в переувлажненных почвах (аналитический обзор) 3

Генезис и география почв

- Алябина И.О., Кукушкина О.В. Трансформация отображения почвенного покрова Нижегородской губернии на картах в XIX—XX веках 13
- Жукова Ю.А., Хайдапова Д.Д., Ковда И.В., Моргун Е.Г. Реологические характеристики слитоземных комплексов почв в разных климатических условиях 25
- Кириллова Н.П., Силёва Т.М. Таксономическая диагностика почв с помощью автоматизированного определителя 31

Экология

- Агапкина Г.И., Столбова В.В., Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Фешин Д.Б. Приоритетные органические загрязнители в почве дендропарка Ботанического сада МГУ имени М.В. Ломоносова. Сообщение 2. Особенности вертикального распределения полициклических ароматических углеводородов в профиле урбо-дерново-подзолистой почвы 37

Почвенная биология

- Наджафова С.И. Экологическое состояние почвенного покрова вдоль основных автомагистралей г. Баку. 46
- Фунг Тхи Ми (Вьетнам), Манучарова Н.А., Степанов А.Л., Поздняков Л.А., Селицкая О.В., Емцев В.Т. *Agrobacterium tumefaciens* — ассоциативная азотфиксирующая бактерия 50

C O N T E N T S

Biogeochemistry

V o d y a n i t s k i i Yu.N., S h o b a S.A. Biogeochemistry of carbon, iron and heavy metals in wetlands (analytical review) 3

Genesis and Geography of Soils

A l y a b i n a I.O., K u k u s h k i n a O.V. Transformation of the soil cover representation of Nizhegorodskaya province on maps in the XIX—XX centuries 13
 Z h u k o v a Yu.A., K h a y d a p o v a D.D., K o v d a I.V., M o r g u n E.G. Rheological properties of vertisol complexes formed under various climate conditions 25
 K i r i l l o v a N.P., S i l e v a T.M. An automated guide for soil classification 31

Ecology

A g a p k i n a G.I., S t o l b o v a V.V., B r o d s k i y E.S., S h e l e p c h i k o v A.A., F e s h i n D.B. Priority organic pollutants in soil of arboretum in Botanical garden of Lomonosov MSU. Report 2. Peculiarities of vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the profile of urbo-soddy-podzolic soil 37

Soil Biology

N a d j a f o v a S.I. Ecological state of soils alongside the main highways of the city Baku. . . 46
 P h u n g T h i M y (Vietnam), M a n u c h a r o v a N.A., S t e p a n o v A.L., P o z d - n y a k o v L.A., S e l i t s k a y a O.V., E m t s e v V.T. *Agrobacterium tumefaciens* as associative nitrogen-fixing bacteria 50

БИОГЕОХИМИЯ

УДК 631.41:631.453

БИОГЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА, ЖЕЛЕЗА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ПОЧВАХ (аналитический обзор)

Ю.Н. Водяницкий, С.А. Шоба

Микроорганизмы и высшие растения играют значительную роль в биогеохимических процессах мобилизации и иммобилизации элементов питания и токсикантов в переувлажненных почвах. Особенно это сказывается на поведении редокс-чувствительных элементов — углерода, железа и тяжелых элементов (Cr, U и As). Углерод органического вещества в гидроморфных почвах участвует в редукции Fe(III) и других химических элементов с переменной валентностью. Оксиды железа сорбируют многие тяжелые металлы, а редукция оксидов железа под влиянием микробиологических процессов определяет их подвижность. Подвижность мышьяка как сидерофила возрастает за счет редукции (гидр)оксидов железа при снижении редокс-потенциала. Соединения хрома и урана в переувлажненных почвах выпадают в осадок, но за счет редукции (гидр)оксидов железа как носителей этих элементов их подвижность может возрастать.

Ключевые слова: гидроморфные почвы, биогеохимия, углерод, железо, тяжелые металлы.

Введение

Микроорганизмы и высшие растения играют значительную роль в биогеохимических процессах мобилизации и иммобилизации элементов питания и токсикантов. Влияние растений более сложное, так как ризосфера корней формируется как за счет корневых выделений, так и за счет пула микроорганизмов.

Специфически влияют биологические факторы на геохимию разных элементов в переувлажненных почвах [53—55]. Особенно это сказывается на поведении редокс-чувствительных элементов — углерода, железа и тяжелых элементов (хрома, урана и мышьяка).

Интерес к углероду продиктован важной ролью органического вещества в развитии гидроморфных почв [1, 5]. Железо как макроэлемент с переменной валентностью определяет их основные диагностические показатели [1]. Поскольку (гидр)оксиды железа выступают как сорбенты ряда тяжелых металлов, их редукция влияет на подвижность последних [21, 31, 34, 51].

Цель обзора — систематизировать сведения о биогеохимии углерода, железа и тяжелых металлов в переувлажненных почвах и проанализировать взаимодействие этих элементов при изменении редокс-условий.

Биогеохимия углерода

Органическое вещество окисляется при участии различных акцепторов электронов. Быстрее всего этот процесс идет в автоморфных почвах, где

электроны принимает кислород. Но при наличии достаточного количества альтернативных акцепторов электронов в доступной для микроорганизмов форме деструкция развивается и в гидроморфных минеральных почвах. Все акцепторы электронов, участвующие в деструкции органического вещества в анаэробной среде, можно разделить на две группы в зависимости от эффективности высвобождения энергии, необходимой для жизнедеятельности микроорганизмов [57]. Величину энергии, высвобождающейся при окислении органического вещества (например, в форме уксусной кислоты), сравнивают с таковой, выделяющейся при аэробном дыхании, принимаемой за 100%. К первой, высокоэнергетической группе относятся следующие реакции: денитрификация — 93, редукция марганца (IV) — 87, редукция железа (III) — 85% от энергии окисления уксусной кислоты в аэробных условиях. Низкоэнергетическая группа включает реакции сульфатредукции — 6 и метаногенеза — 3% от энергии аэробного окисления уксусной кислоты.

Фракции органического вещества разделяют на три большие группы — ароматические соединения, сахара + аминокислоты, предельные и жирные кислоты. Каждая группа имеет свой механизм анаэробного окисления. Так, в случае редукции ароматические соединения при участии бактерий-окислителей распадаются до CO₂. При ферментации сахаров и аминокислот образуется газообразный водород. Ацетат, а также простые жирные кислоты при участии водорода (как источника энергии) биологическим путем окисляются до углекис-

лого газа. Метаногенез — более сложный процесс деструкции. В итоге все группы органического вещества распадаются до водорода и ацетата с последующим образованием углекислого газа и метана.

Без участия органического вещества глееобразование невозможно. При этом переувлажнение поверхностных горизонтов вызывает его значительную трансформацию [5, 7].

Микробиологи, изучающие биологическое восстановление (гидр)оксидов железа, выделяют две функции органического вещества почв [55] — как источника энергии, т.е. поставщика электронов, и как челнока — переносчика электронов от Fe-редуцирующих бактерий к Fe(III). В первом случае мощным источником энергии являются сахара, во втором роль электронного челнока принадлежит гуминовым кислотам, причем, в отличие от первого варианта, органическое вещество в процессе редукции Fe(III) не расходуется.

К настоящему времени накопилось достаточно данных, свидетельствующих о потере гумуса в ходе оглеения за счет восстановления (гидр)оксидов железа [11]. Наиболее ярко это проявляется в почвах под рисом. Рассчитана степень окисления органического вещества (в форме CH_2O) за период их затопления [69]: на одних полях его доля составляла от 1/3 до 2/3 суммарной продукции CO_2 , на других — от 1/7 до 6/7. Опытами по биологической редукции 18 почв из разных стран мира установлено, 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 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.

Биологическая редукция $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 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 (ГК) и фульватных (ФК) кислот значительное. Если оценивать энергию по теплоте сгорания, то в дерново-подзолистых почвах для гуминовых кислот она достигает в среднем 18, тогда как для фульвокислот — только 12 кДж/г [9].

Иногда в оглеенных лесных почвах снижение отношения $C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}}$ может быть результатом потери энергии гуминовых кислот за счет редукции Fe(III). В.И. Савич с соавт. [11] приводят такие результа-

ты. В автоморфных серых лесных почвах Западной Сибири отношение $C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}}$ достигает 1,5—2,0. Оглеение приводит к снижению гуматности гумуса. В глубокооглеенных 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. Низкоэнергетическая плохо разложившаяся 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 [12]. Обычно на поверхности почв имеется торфянистый слой мощностью ~10 см. Под ним располагается бурый влажный гор. ВО с высоким содержанием гумуса (9—30%), причем гумус фульватного типа ($C_{\text{ГК}}:C_{\text{ФК}} = 0,6—0,7$) и содержит много негидролизуемого остатка (60—70%). Наличие низкоэнергетического фульватного гумуса и обилие инертного негидролизуемого остатка снижают 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, достигающее 3—5% (Fe_2O_3)_{дит.} Таким образом, процессы редукции и обезжелезнения, характерные для европейских оглеенных почв, не развиваются в переувлажненных азиатских криоземах.

Биогеохимия железа

Из всех акцепторов электронов в анаэробной среде выделяется Fe(III). Для этого есть несколько причин. Во-первых, у железа очень высокий кларк — выше, чем у серы и марганца. Уже поэтому его роль в деструкции органического вещества является ведущей. Во-вторых, в результате редукции Fe(III) до Fe(II) изменяется цвет почвы, что и служит основой диагностики оглеенных почв (холодный цвет). Поэтому неудивителен огромный интерес исследователей к процессам биохимической редукции Fe(III).

Судьба железа в переувлажненных почвах определяется возможностью его восстановления. Для этого нужны следующие предпосылки. Во-первых, само Fe(III) должно быть сосредоточено в соединениях, доступных микроорганизмам для редукции. Во-вторых, поскольку процесс редукции эндотермический, требуется источник энергии — легкоокисляемое органическое вещество. В-третьих, нужны бактерии-железоредукторы, катализирующие процесс редукции [1, 6, 55]. Среди них наиболее изучены представители родов *Geobacter* и *Shewa-*