

УДК 631.48

**АККУМУЛЯЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОРТШТЕЙНАХ ПОЧВ
(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)**

© 2010 г. Я. О. Тимофеева, В. И. Голов

*Биолого-почвенный институт ДВО РАН, 690022, Владивосток, Проспект столетия Владивостока, 159
e-mail: timofeeva@biosoil.ru*

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

На основании экспериментального материала по содержанию элементов и физико-химическим свойствам ортштейнов, опубликованного в последние десятилетия, проанализированы возможные механизмы поступления микроэлементов в состав ортштейнов и особенности этого процесса. Понимание закономерностей накопления микроэлементов конкреционными новообразованиями не только позволит диагностировать направленность почвообразовательных процессов, но также предоставит возможность управления явлением аккумуляции элементов.

ВВЕДЕНИЕ

Ортштейны – одни из наиболее распространенных почвенных марганцево-железистых конкреционных новообразований. В классификационном отношении они представляют род круглых или эллипсоидных гладких конкреций [25] и встречаются во многих биоклиматических зонах в почвах разного генезиса [3, 5, 23, 25, 26, 28, 33, 37, 58, 59, 64].

Результаты многочисленных исследований позволяют сделать вывод о том, что ортштейны играют важную роль в распределении химических элементов внутри почвенной системы, отражают особенности почвообразовательных процессов и служат важным объективным диагностическим признаком. Авторами большинства работ, посвященных исследованию химического состава ортштейнов, основное внимание уделяется содержанию главных конкрециеобразующих элементов (Fe, Mn) и несколько меньше элементам, роль которых в почвообразовании и питании растений подробно изучена (P, C, Ca, Mg, Ti, Si, Al) [4, 11, 14, 23, 26, 27, 37, 38]. Влияние ортштейнов на поведение обширной и важной для биоты группы микроэлементов до настоящего времени остается мало изученным. На сегодняшний день насчитывается всего 2–3 десятка подобных работ [11, 17–19, 29, 34, 43, 44, 45, 58, 59]. Сведения о содержании большей части микроэлементов единичны и фрагментарны. Специфика таких работ в том, что непосредственному изучению доступны уже сформированные конкреционные тела с определенным набором микроэлементов, тогда как условия и механизмы закрепления элементов практически не рассматриваются.

Всестороннее изучение аккумуляции микроэлементов ортштейнами позволит не только установить влияние этих новообразований на миграцион-

ные циклы элементов в педосфере, но и оценить их вклад в процессе почвенного самоочищения, что особенно актуально в условиях интенсивного антропогенного воздействия. Например, внесение в почву заведомо высоких доз молибденовых удобрений приводит к повышению концентрации молибдена в ортштейнах, а при техногенном загрязнении почв медью, свинцом и кадмием уровень их накопления в ортштейнах существенно повышается [16, 17, 44, 45]. Изучение таких свойств ортштейнов интересно в области целого спектра наук (почвоведения, агрохимии, экологии, геохимии). Следует также отметить, что вопрос образования ортштейнов, исходя из сложности его разрешения, остается открытым.

**ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ИЗУЧЕНИИ
ГЕНЕЗИСА ОРТШТЕЙНОВ**

Конкреции, как одни из основных компонентов педомассы представляют собой результат наложения и сложения большого числа одновременно действующих процессов и механизмов. Вопросы генезиса ортштейнов, так же как и самих почв, всегда были объектом пристального внимания почвоведов. В первой половине XX в. долгое время существовавшее представление о формировании конкреций только как о физико-химическом явлении подверглось сомнению. Сущность процесса конкрециеобразования связывалась с осаждением элементов с переменной валентностью из раствора при повышении его концентрации и сводилась к тому, что зерна первичных почвенных минералов, окруженные пленкой дипольных молекул с отрицательным зарядом, могут действовать как ядра, вызывающие адсорбцию положительно заряженных коллоидных частиц гидроксидов железа и марганца [52, 63].

В 30-х годах минувшего столетия появились работы, установившие важную роль почвенной микрофлоры в формировании конкреций, и их происхождение стало предметом новой дискуссии [8, 9, 35, 48]. Установленный факт наличия различных бактерий, в том числе и специфических железобактерий в составе ортштейнов, не снимал вопроса о том, насколько самостоятельна роль микроорганизмов в их формировании. Немного позднее было установлено, что само первоначальное ядро ортштейнов, которое, как правило, включает почвенный материал и стимулирует дальнейшее отложение конкрециеобразующих элементов, может быть создано микроорганизмами [2]. В последующих работах было отмечено нахождение в составе ортштейнов ветвящихся колоний железобактерий, а также различных биогенных минералов, которые могли возникнуть в результате жизнедеятельности микроорганизмов [3, 6, 23, 24, 50]. Главные доказательства микробиологической концепции происхождения ортштейнов сводятся к тому, что в почвах преобладает механизм биологического окисления и аккумуляции главных конкрециеобразующих элементов (Fe, Mn), а сам процесс конкрециеобразования — это не что иное, как рост бактериальных колоний, которые при разрастании образуют на поверхности мощные отложения железа и марганца [2]. Успешное воспроизведение образования ортштейнов в лабораторных условиях позволило значительно расширить спектр почвенной микрофлоры, задействованной в их формировании (грибы, гетеротрофные бактерии и собственно железо-марганцевые бактерии рода *Metallogenium* и *Pedomicrobium*), и показать широкий диапазон условий, в которых она может существовать [40–42, 51].

Особого внимания заслуживает гипотеза стадийного формирования ортштейнов, согласно которой на первой стадии накопление элементов идет микробиологическим путем, на второй — в почвенном профиле образуются микрозоны с повышенной концентрацией микробных клеток и отличными от вмещающей почвы окислительно-восстановительными условиями, на третьей — в результате разности потенциалов между такими микрозонами и вмещающей почвенной массой интенсивно идет аккумуляция элементов и одновременно кристаллизация аморфных форм [28].

При всем многообразии подходов к решению вопросов генезиса почвенных ортштейнов большинство исследователей пришло к убеждению, что непременными условиями для их образования и развития является наличие основных конкрециеобразующих компонентов и чередование окислительно-восстановительных процессов. К главным конкрециеобразующим компонентам относятся: система различных соединений железа и марганца и специфическая почвенная мик-

рофлора. Вторым фактором формирования ортштейнов представляет собой геохимический барьер, где изменение геохимической обстановки приводит к образованию участков с резким уменьшением интенсивности миграции элементов и, соответственно, увеличением их концентрации. В основу классификации барьеров положены процессы, ведущие к накоплению элементов [35].

Анализ фактического материала различных исследователей показывает, что нельзя объяснить каким-либо одним из факторов сложный механизм образования ортштейнов. Решение этой проблемы требует дальнейших исследований на основе новых теоретических и методологических подходов.

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПОСТУПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВ ОРТШТЕЙНОВ

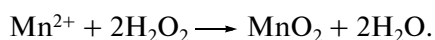
Накопление микроэлементов в составе ортштейнов представляет еще менее изученную проблему. Химическому составу этих новообразований посвящены работы многих авторов; на основании этих работ можно утверждать, что ортштейны представляют собой участки с более или менее резко выраженными скачками концентрации различных химических элементов. Условия и механизмы процессов вовлечения микроэлементов в ортштейны остаются гипотетическими и требуют теоретической аргументации.

Суммируя имеющуюся в литературе информацию и собственный опыт, весь объем микроэлементов, входящих в состав ортштейнов, по способу поступления можно условно разделить на 3 категории.

Унаследованные микроэлементы — та часть микроэлементов, которая непосредственно связана с вмещающей почвенной массой и содержится в ортштейнах в составе ядер или механических включений, захваченных в процессе роста. Источники этой категории микроэлементов представлены первичными, реже — вторичными почвенными минералами. Первичные минералы содержат микроэлементы, которые наследуются по цепи: коренные горные породы — почвообразующие породы — почвы — конкреции. Количество микроэлементов, содержащихся в этой группе минералов, крайне незначительно, они входят в кристаллическую структуру и высвобождаются по мере ее разрушения. В качестве наиболее распространенных минералов-носителей микроэлементов можно назвать: магнетит (Zn, Cu, Ni), ильменит (Ti, Zn, Mo, Sn), гранат (Pb), циркон (Zr, Pb). Среди вторичных почвенных минералов в накоплении микроэлементов основное участие принимают глинистые минералы группы монтмориллонита, гидрослюд, вермикулита, хлорита, а также

группы смешанослойных минералов. Перечисленные минералы способны накапливать и удерживать микроэлементы благодаря особенностям своей пространственной организации и большой емкости поглощения (до 100 мг-экв/100 г почвы). Специальные исследования по изучению глинистых минералов в составе почвенных оргштейнов не проводились, и дать ответ на вопрос изменяется ли их состав и как это соотносится с глинистыми минералами почвы, к сожалению, пока не представляется возможным.

Микроэлементы биогенного происхождения накапливаются в оргштейнах в результате прямого микробиологического привноса. Этот процесс связан с деятельностью особой группы микроорганизмов, объединенных названием железобактерии. В почвах железобактерии представлены многочисленными прокариотами, из которых наиболее изучена в физиологическом и биохимическом отношении неспоронная подвижная палочка *Thiobacillus ferrooxidans*, близкая по ряду свойств *Leptospirillum ferrooxidans*, некоторые нитчатые бактерии рода *Leptothrix*, *Sphaerotilus* и ряд железобактерий без клеточной стенки *Gallionella*, *Metallogenium*. Микроэлементы жизненно необходимы для нормального функционирования и развития всей почвенной микрофлоры и железобактерий в том числе, то есть необходимо их постоянное восполнение. Например, у *Thiobacillus ferrooxidans*, получающего энергию в результате окисления двухвалентного железа, дыхательная цепь дополнена медь-содержащим белком рустисианином, непосредственно акцептирующим электроны с Fe^{2+} [20]. Потребляя микроэлементы в процессе жизнедеятельности, железобактерии могут селективно накапливать некоторые из них. Это происходит за счет связывания микроэлементов внеклеточными структурами (капсулами, чехлами, слизистыми выделениями), клеточной стенкой и цитоплазмой. В частности, в процессе окисления органических веществ при переносе электронов по дыхательной цепи в качестве продукта окисления образуется перекись водорода, которая выделяется из клеток и накапливается в окружающих внеклеточных структурах. Под воздействием этого соединения при участии каталазы происходит реакция окисления марганца, физиологическая роль которой заключается в детоксикации вредного продукта метаболизма [20]:



Сорбционные свойства поверхностных клеточных структур в отношении микроэлементов также связаны с различием электрических зарядов ионов металлов и клеточной поверхности. Заряд клетки определяется суммарным отрицательным зарядом молекул, входящих в ее состав. По некоторым данным, в почвах среди водорастворимых форм микроэлементов значительно боль-

ше анионов и электронейтральных молекул, чем катионов [22]. К накоплению микроэлементов почвенной конкрецииобразующей микрофлорой также ведут процессы подобные тем, которые приводят к аккумуляции железа вокруг микробных клеток. Образуют комплексы с рядом органических соединений, микроэлементы используются некоторыми видами железобактерий, что приводит к их высвобождению и, при наличии благоприятных условий в почвенной среде, к выпадению в осадок. Большая часть водорастворимых форм микроэлементов в почвах входит в состав комплексных соединений с растворимыми гумусовыми кислотами (фульвокислотами). Водонерастворимые гуминовые кислоты еще более активно соединяются с микроэлементами и выводят их из раствора в твердую фазу. В зависимости от физико-химических свойств микроэлементов одни (Zn) тяготеют к соединению с низкомолекулярными (молекулярная масса 6000–8000) гумусовыми кислотами, другие (Cu) – с высокомолекулярными (молекулярная масса 18000–27000) [22]. Еще один возможный механизм поступления микроэлементов в микробную клетку связан с тем, что среди железобактерий есть микроорганизмы, у которых окисление поливалентных элементов связано с получением энергии. Подробно изучено восстановление Fe^{3+} отдельными представителями группы диссимиляционных железовосстанавливающих бактерий, которые консервируют энергию, поглощаемую при этом процессе, для своего роста [15]. Однако в настоящее время не достаточно строгих доказательств, подтверждающих использование большинства микроэлементов почвенной микрофлорой в качестве источника энергии.

По данным некоторых исследований, в процессе формирования оргштейнов активное участие могут принимать почвенные микроскопические грибы [42]. Они также способны вовлекать микроэлементы в биогенную миграцию. Некоторые грибы являются концентраторами микроэлементов, специфических только для почвы. В качестве примера можно сослаться на результаты, согласно которым в почве, обогащенной свинцом и цинком, наиболее высокое количество цинка аккумулируется почвенными микроскопическими грибами *Ulocladium chartarum* и *Penicillium velutinum* [31]. Биосорбция некоторых микроэлементов различными видами грибов позволила использовать их в качестве индикаторных организмов и фитомелиорантов, способных очищать различные среды от примесей. Так, некоторые плесневые грибы применяют для избирательного осаждения золота из хлоридных растворов, а также для очистки растворов от ионов меди, цинка, железа [47].

Изоморфные и сорбированные микроэлементы связаны с физико-химиче-

скими свойствами минеральной части ортштейнов. Природа вхождения в состав этой категории у микроэлементов различна. Но, в общем, возникает на основе эффекта аккумуляции, когда элемент из внешней среды способен замещать другой элемент в обменных процессах. Этот процесс относится к твердофазным реакциям и происходит в гетерофазных системах [46].

Захват микроэлементов конкрециями из почвенной массы можно квалифицировать как поверхностный, либо как ионно-обменный. На основании местоположения микроэлемента рассматриваемую категорию можно разделить на две части:

Микроэлементы на внешней поверхности ортштейнов закрепляются в результате взаимодействий, приводящих к образованию поверхностных комплексов и адсорбции. Микроэлементы могут находиться в ионном окружении и формировать многомерные многокомпонентные системы, которые в зависимости от концентрации адсорбируемых частиц и особенностей их взаимодействия находятся в различных агрегатных состояниях: двумерная “жидкость” или двумерный “кристалл” [32]. Исходя из традиционных представлений о природе адсорбционных явлений, можно предположить, что микроэлементы могут закрепляться на поверхности ортштейнов двумя способами. В случае физической адсорбции происходит межмолекулярное взаимодействие, приводящее к тесному сближению микроэлементов с атомами, ионами или функциональными группами, образующими поверхность ортштейнов. В случае химической адсорбции микроэлементы удерживаются на поверхности в результате образования химической, обычно ковалентной, связи. Эти процессы приводят к формированию поверхностных комплексов и неавтономных фаз. Последние представлены слоем конечной величины между двумя контактирующими фазами, который по составу отличается от поверхностного конкреционного, но образует с ним одно целое, что характеризует явление сорбции и поверхностного осаждения [39].

Микроэлементы, входящие в состав минеральной фазы ортштейнов. Их выделение стало возможным в связи с переходом на новый микроуровень исследования, при котором многие традиционные представления о минералогии почвенных новообразований дополняются и детализируются. Из существующих на сегодняшний день данных известно, что в ортштейнах накапливаются неустойчивые минералы-носители микроэлементов, в первую очередь железо-гидроксиды и марганец-оксиды [4, 5, 11, 14, 28]. Основная масса соединений железа ортштейнов представлена высокодисперсным гетитом, гематитом и ферроксицитом, как правило, марганец-содержащим. По

результатам исследований Водяницкого [11, 12] установлено, что в почвах Русской равнины часто образуются конкреции сложного строения, и их ожелезненная оболочка состоит из гетита, а внутренняя часть конкреций содержит неустойчивые минералы, такие как ферроксицит, вернадит и бернессит.

Известно, что поглощение микроэлементов минералами ортштейнов зависит от вида минерала, степени его окристаллизованности, гидратированности и характера изоморфных замещений [7, 13, 53]. Микроэлементы обладают разной селективностью к соединениям марганцево-железистого вещества ортштейнов, что связано с различиями химических свойств. Даже при совместном присутствии в растворе ионов различных микроэлементов возможны изменения в характере их поглощения вследствие конкуренции и перераспределения между различными реакционными центрами [11, 29, 54, 56, 57, 61].

Применение метода синхротронного рентгеновского анализа с использованием резкого увеличения интенсивности рентгеновского излучения позволило провести исследование химического состава ортштейнов на основании изучения ненарушенного экземпляра. Ценность метода заключается в получении карт распределения химических элементов и минералов в составе конкреций, что позволяет установить связь между ними. Результаты использования метода в различных его модификациях представлены в ряде работ российских и зарубежных ученых [11, 55, 58–60, 62, 64]. Полученные данные свидетельствуют о формировании в ортштейнах различных зон концентрации микроэлементов. Степень корреляции между ними и основными конкрециеобразующими элементами колеблется даже в пределах отдельного взятого опытного образца. Результаты проведенных работ позволили выделить две группы микроэлементов в составе минеральной части ортштейнов: группу марганца, в нее входят свинец, кобальт, медь, кадмий, и группу железа, включающую хром и мышьяк. Распределение каждой группы микроэлементов в ортштейнах соответствует распределению связанного с ними основного минерального элемента, но возможны небольшие отступления. В целом, эта связь хорошо прослеживается и подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции. Высокая степень корреляции указывает на вероятность закрепления микроэлемента определенным минералом ортштейнов.

В работах, посвященных изучению микроэлементного состава ортштейнов, неоднократно указывалось на присутствие никеля, кобальта и цинка. При детальном рассмотрении закономерностей их распределения отмечены следующие особенности: цинк входит в состав гетита, филло-

силикатов, гексагонального бернессита и литиофорита (смешанослойного филломанганата); никель входит в состав гетита, а при замещении Mn^{3+} на Ni^{2+} в состав литиофорита [11, 12]. Также в структуру литиофорита включаются катионы кобальта [12]. В ортштейнах помимо вышеназванных содержится множество микроэлементов, закономерности распределения которых еще не достаточно изучены.

В химическом составе минеральной фазы ортштейнов практически всегда обнаруживаются микроэлементы, которые не принадлежат к категории унаследованных, и вероятнее всего, попадают в ортштейны в процессе ионного (атомного) обмена, который приводит к изоморфизму [21, 30]. Изоморфные замещения возможны между атомами с близким характером химической связи (электроотрицательности), которую каждый из них образует с партнерами, имеющими близкие размеры атомных или ионных радиусов. Обычно считают, что различие радиусов ионов не должно превышать 15%, а разность значений электроотрицательности – не более 0.4 [48]. Атомы микроэлементов занимают определенные структурные позиции в минералах ортштейнов, замещая и как бы имитируя основные элементы (Fe, Mn). При замещениях происходит искажение и деформация участка структуры минерала, который будет отличаться в энергетическом отношении от участков с регулярной структурой [10, 30]. Поэтому вхождение микроэлементов в минералы ортштейнов в первую очередь определяется тем, выгодно ли оно энергетически.

Выявление путей поступления микроэлементов в ортштейны позволяет установить особенности сорбционной активности каждой рассмотренной категории. Вероятно, по причине невысокого содержания, категория унаследованных микроэлементов не оказывает большого влияния на аккумулирующую способность новообразований. Результаты изучения накопления микроэлементов в ортштейнах различного размера выявили ведущую роль реакционноактивной минеральной составляющей новообразований в этом процессе и позволили отметить некоторые общие и индивидуальные особенности поведения микроэлементов [44]. Так, в ортштейнах всех размерных фракций обнаружены подвижные, водорастворимые формы микроэлементов, вероятнее всего, находящиеся в составе сорбированного внешнего слоя на поверхности новообразований и связанные со слабоокристаллизованными микробиологическими отложениями, их максимальное количество отмечено в ортштейнах мелких фракций. По мере увеличения размера ортштейнов нарастает интенсивность накопления ряда элементов (Co, Pb, Cu, Mo, Sr) и повышается содержание их инертных форм, что является результатом взаимодействия с минеральной фазой.

Основная часть цинка, содержащегося в ортштейнах исследованных почв, относится к категории унаследованных микроэлементов.

Таким образом, можно предположить, что накопление микроэлементов ортштейнами происходит как совместно с образованием их минеральной фазы, так и после ее образования. Но, в любом случае оно начинается с поступления микроэлементов из вмещающей почвенной массы в форме подвижных соединений. На наш взгляд, переход микроэлементов из внешних сорбированных слоев в состав минеральной фазы ортштейнов инициируется наличием активных адсорбционных центров на поверхности конкреций, где происходит локальное повышение концентрации микроэлементов. Между скоплением микроэлементов и телом конкреций происходит обмен веществом, состоящий из большого числа взаимодействующих частиц и реакций, и совершается переход микроэлементов с поверхностного адсорбированного состояния в состояние внутренней изоморфной примеси. Определить по каким схемам проходят такие реакции в настоящее время достаточно сложно, из-за ограниченного объема экспериментальных данных по составу обменного комплекса почвенных ортштейнов. Возможно, вовлечение атомов микроэлементов во внутреннюю структуру ортштейнов вызывает появление вакантных мест для адсорбции и осаждения новой порции на внешней поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ортштейны активно взаимодействуют с почвенными компонентами и, накапливая различные микроэлементы, образуют в почвенном профиле микрзоны с их повышенной концентрацией. Формирование микроэлементной составляющей ортштейнов происходит путем сложного сочетания различных физико-химических процессов при участии специфических групп почвенной микрофлоры. По способу поступления микроэлементы, входящие в состав ортштейнов, можно условно разделить на категории: унаследованные, биогенные, изоморфные и сорбированные. В целом, эффект накопления микроэлементов во многих случаях имеет определяющее значение для их распределения в почвенной среде, поскольку ортштейны могут оказаться эффективными естественными “ловушками” на пути их миграции. Возможно, при более детальном изучении ортштейны можно будет использовать для концентрирования микроэлементов с целью коррекции их содержания в почвах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аристовская Т.В.* Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука, 1980. 187 с.

2. *Аристовская Т.В.* Новые методические приемы сообществ почвенных микроорганизмов // Почвоведение. 1961. № 1. С. 20–29.
3. *Афанасьева Т.В., Терешина Т.В., Чайковская Н.Р.* Почвы поймы среднего течения р. Обь и марганцево-железистые новообразования // Вест. Моск. ун-та. Сер. биология, почвоведение. 1974. № 2. С. 94–102.
4. *Бабанин В.Ф., Иванов А.В., Пухов Д.Э., Шипилин А.М.* Магнитные свойства конкреций подзолистой поверхностно-оглеенной почвы // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1224–1232.
5. *Бабанин В.Ф., Карпачевский Л.О., Опаленко А.А., Шоба С.А.* О формах Fe-соединений в конкрециях из разных почв // Почвоведение. 1976. № 5. С. 132–138.
6. *Болотин И.Н.* О роли марганцеоксилирующих микроорганизмов рода *Metallogenim* в процессе почвообразования // Почвоведение. 1976. № 2. С. 55–60.
7. *Борисов М.В., Шваров Ю.П.* Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 256 с.
8. *Быстров С.В.* Биохимическая теория образования ортштейнов. Материалы к познанию подзолистого процесса II. Несколько данных о составе и образовании ортштейнов в подзолистых почвах // Тр. Почв. ин-та АН СССР им. В.В. Докучаева. М., 1936. Т. XII. С. 124–155.
9. *Вильямс В.Р.* Почвоведение. М.: Изд-во с.-х. лит., 1949. 539 с.
10. *Винокуров В.М.* Механизмы и модели зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях в кристаллах // Соровский образовательный журнал. 1997. № 8. С. 112–119.
11. *Водяницкий Ю.Н.* Состав Fe-Mn ортштейнов по результатам синхротронного рентгеновского анализа // Почвоведение. 2006. № 2. С. 168–178.
12. *Водяницкий Ю.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В.* Особенности оксидогенеза марганца в почвах Русской равнины // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1171–1180.
13. *Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В.* Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 1998. 216 с.
14. *Водяницкий Ю.Н., Сивцов А.В.* Образование педогенных гидроксидов Fe и Mn: ферригидрита, ферроксигидрита, вернадита // Почвоведение. 2004. № 8. С. 986–999.
15. *Водяницкий Ю.Н., Шелоболina Е.С.* Биологическая редукция (гидр)оксидов железа (III) в почвах и роль природного органического вещества в этом процессе // Агрохимия. 2007. № 8. С. 87–96.
16. *Голов В.И.* Круговорот серы и микроэлементов в основных агроэкосистемах Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.
17. *Голов В.И., Тимофеева Я.О.* Резервы самоочищения почв от тяжелых металлов и возможности применения продуктов переработки бытовых и промышленных отходов в сельскохозяйственных целях // Вест. ДВО РАН. 2008. № 1. С. 91–97.
18. *Голов В.И., Тимофеева Я.О.* Экологические проблемы использования бытовых и производственных отходов в качестве удобрений и возможности самоочищения почв от ксенобиотиков и тяжелых металлов // Вест. Тихоокеанского гос. ун-та экономики. 2005. № 4. С. 100–105.
19. *Голов В.И., Тимофеева Я.О.* Экологические функции почв и их реализация на примере железо-марганцевых конкреций // Вест. КрасГАУ. 2009. № 5. С. 16–19.
20. *Гусев М.В., Минеева Л.А.* Микробиология. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
21. *Добровольский В.В.* Введение в микроморфологию почв (практическое руководство). М.: Изд-во Моск. гос. пед. ин-та, 1974. 76 с.
22. *Добровольский В.В.* Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. 2004. № 7. С. 35–39.
23. *Добровольский Г.В., Терешина Т.В.* Марганцево-железистые новообразования в почвах южной тайги // Почвоведение. 1970. № 12. С. 16–25.
24. *Добровольский Г.В., Терешина Т.В.* О биологическом генезисе марганцево-железистых новообразований в почвах южной тайги // Вест. Моск. ун-та. Сер. биология, почвоведение. 1976. № 3. С. 78–86.
25. *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.
26. *Иванов Г.И.* Почвообразование на юге Дальнего Востока. М.: Наука, 1976. 199 с.
27. *Иванов Г.И., Стрельченко Н.Е.* Об аккумуляции фосфора в конкрециях почв Приморья // Агрохимия. 1976. № 5. С. 28–33.
28. *Костенков Н.М.* Окислительно-восстановительные режимы в почвах периодического переувлажнения. М.: Наука, 1987. 191 с.
29. *Ладонин Д.В.* Влияние железистых и глинистых минералов на поглощение меди, цинка, свинца и кадмия в конкреционном горизонте подзолистой почвы // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1197–1206.
30. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 460 с.
31. *Летунова С.В.* Биогеохимические критерии оценки ответных реакций микроорганизмов на загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами // Природные и антропогенноизмененные биохимические циклы. Тр. Биогеохимической лаборатории. Т XXXI. М.: Наука, 1990. С. 72–88.
32. *Лифшиц В.Г.* Поверхность твердого тела и поверхностные фазы // Соровский образовательный журнал. 1995. № 1. С. 99–107.
33. *Македонов А.В.* Современные конкреции в осадках и почвах. М.: Наука, 1966. 283 с.
34. *Орешкин В.Н., Ульяночкина Т.И., Кузьменкова В.С., Балабко П.Н.* Свинец в марганцевисто-железистых конкрециях различного размера из аллювиальных почв и отложений // Геохимия. 2000. № 6. С. 680–684.
35. *Перельман А.И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 288 с.

36. *Реунов Е.В.* Восстановление окисных соединений железа биологическим путем // Вест. бактер.-агр. Станции. 1926. № 24. С. 18–27.
37. *Росликова В.И.* Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996. 290 с.
38. *Стрельченко Н.Е.* Роль конкреций в формировании фосфатного режима почв временного избыточного увлажнения // Почвоведение. 1984. № 10. С. 28–33.
39. *Таусон В.Л.* Систематика процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов // Геохимия. 2005. № 2. С. 213–219.
40. *Тен Хак Мун.* Микробиологические процессы в почвах островов Притихоокеанской зоны. М.: Наука, 1977. 180 с.
41. *Тен Хак Мун.* Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец в почвах южной части Сахалина // Микробиология. 1967. Т. 36. Вып. 2. С. 337–344.
42. *Тен Хак Мун.* Участие микроорганизмов в формировании марганцево-железистых конкреций в почвах бурой лесной зоны Дальнего Востока // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 5. С. 1203–1205.
43. *Терешина Т.В.* О микроэлементах в марганцево-железистых новообразованиях // Биологические науки. 1975. № 9. С. 115–118.
44. *Тимофеева Я.О.* Накопление и фракционирование микроэлементов в почвенных железо-марганцевых конкрециях различного размера // Геохимия. 2008. № 3. С. 293–201.
45. *Тимофеева Я.О., Голов В.И.* Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1463–1471.
46. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
47. *Туманов А.А., Глухова М.Н., Субботина Г.М.* Ответные реакции микроорганизмов на изменение химического состава среды и трансформация их в аналитический сигнал // Ж. аналитической химии. 1998. Т. 53. № 12. С. 1252–1260.
48. *Урусов В.С.* Твердые растворы в мире минералов // Соровский образовательный журнал. 1996. № 6. С. 42–51.
49. *Холодный Я.П.* Железобактерии. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 223 с.
50. *Шоба В.Н., Сорокин Н.Д.* Генезис и диагностическая роль ортштейнов в лесных почвах // Почвы и их биологическая продуктивность. Тарту, 1979. С. 98–99.
51. *Щанова Л.Н.* Микрофлора почв юга Дальнего востока России. Владивосток: Изд-во ДВО РАН, 1994. 186 с.
52. *Ярилова Е.А.* Исследования в области миграции марганца в почвах // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1940. Т. 24. С. 304–351.
53. *Ainsworth C.C.* Chromate adsorption on goethite: effect of aluminum substitution // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1989. V. 53. P. 411–418.
54. *Balistreri L.S., Murray J.W.* The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 1253–1265.
55. *Benjamin M.M., Leckie J.O.* Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide // J. of Colloid and Interface Science. 1981. V. 79. P. 209–221.
56. *Cowan C.E., Zachara J.M., Resch C.T.* Cadmium Adsorption on Iron Oxides in the Presence of Alkaline-Earth Elements // Environ. Sci. Technol. 1991. V. 25. P. 437–446.
57. *Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M.M.* A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 106. P. 226–242.
58. *Latrill C., Elsass F., van Oort F., Denaix L.* Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestone (France) // Geoderma. 2001. V. 100. P. 127–146.
59. *Liu F., Colombo C., Adamo P., He J.Z., Violante A.* Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese Alfisol // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. P. 661–670.
60. *Tan W.F., Liu F., Li Y.H., He J.Z., Li X.Y.* Mineralogy of manganese oxides in iron-manganese nodules of several main types of soils in China // Pedosphere. 2000. V. 10. P. 265–274.
61. *Van Riemsdijk W.H., De Wit J.C.M., Koopal L.K., Bolt G.H.* Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models // J. of Colloid and Interface Science. 1987. V. 116. P. 511–522.
62. *Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D., Hart B.R., Powell M.A.* Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India // Applied Geochemistry. 2003. V. 18. P. 1723–1731.
63. *Winters E.* Ferromanganiferous concretions from some podzolic soils // Soil Science. 1938. V. 46. № 17. P. 113–121.
64. *White G.N., Dixon J.B.* Iron and manganese distribution in nodules from a young Texas Vertisol // Soil Sci. Soc. Am. J. 1996. V. 60. P. 1254–1262.