

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.41:631.453

ВЛИЯНИЕ Fe(III) НА БИОДЕГРАДАЦИЮ НЕФТИ В ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ ПОЧВАХ И ОСАДКАХ

© 2015 г. Ю. Н. Водяницкий, С. Я. Трофимов, С. А. Шоба

Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы

e-mail: yu.vodyan@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2013 г.

Процесс самоочищения почв от нефти протекает медленно, особенно на севере, где преобладают гидроморфные условия и низкие температуры. Окисление углеводородов нефти зависит от вида акцепторов электронов и уменьшается в следующем ряду: денитрификация > редукция Mn^{4+} > редукция Fe^{3+} > сульфатредукция > метаногенез. Обычно в загрязненных переувлажненных почвах и осадках реализуются не все из перечисленных редокс-реакций. Наиболее часто реализуются Fe-редукция и метаногенез: метаногенез проявляется вблизи источника загрязнения, в менее загрязненных местах развивается процесс редукции Fe(III); Fe-редукция препятствует метаногенезу. В местах загрязнения нефтью сочетаются также Fe-редукция и сульфатредукция, последняя активизирует Fe-редукцию за счет образования сульфидов железа. Одновременно с деградацией нефти в переувлажненных почвах и осадках изменяется состав соединений железа за счет увеличения доли Fe(II): образуется магнетит, в карбонатных отложениях также сидерит и феррокальцит, в S-содержащей среде — сульфиды железа.

Ключевые слова: окисление углеводородов нефти, Fe-редукция, метаногенез, сульфатредукция, оксиды железа, гидроксиды железа.

DOI: 10.7868/S0032180X15070138

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение нефтью и ее компонентами — одно из самых опасных для окружающей среды [1, 9, 15, 16]. В мире около 400 тыс. т нефти и бензина попадает в почву и воды в результате аварий [43]. В России на нефтепромыслах в Ханты-Мансийском автономном округе в 2007 г. вылилось более 1 тыс. т нефти и более 9 тыс. т загрязненной нефтью подтоварной воды [12]. На территории Среднего Приобья нефтью загрязнены более 49 тыс. га [2]. В результате аварий многие почвы утратили свое плодородие, а водоемы — промышленное значение. Повышенная концентрация нефтепродуктов ведет к ингибированию или полному прекращению роста растительности. Общее проективное покрытие растительности на нефтезагрязненных почвах Западной Сибири не превышает 10% при содержании нефти >15% [2].

Несмотря на самоочищение почв от нефти, без участия человека этот процесс протекает медленно, особенно на севере, где преобладают гидроморфные условия [14]. Самая низкая скорость биodeградации нефти в мерзлотно-тундровых и таежных регионах, где широко развиты торфяники, в которых в летний период устанавливаются, как правило, восстановительные редокс-условия [14].

В России микробиологическая деструкция нефти в гидроморфных почвах изучена гораздо меньше, чем в автоморфных [15]. Существующие технологии рекультивации направлены на ускорение окисления нефти на месте разлива. Борются с загрязнением, разрыхляя почву, в расчете на активизацию аэробных микроорганизмов, окисляющих углеводороды кислородом воздуха. Много усилий направлено на инокуляцию загрязненных почв углеводород-окисляющими анаэробными бактериями, но результаты часто оказываются незначительными [8, 9].

Для устранения подземного загрязнения применяют ту же идею: сменить анаэробные условия на аэробные, для чего в загрязненный водонасыщенный слой нагнетают воздух, обеспечивая длительную вентиляцию почвы [9]. Положительный эффект очистки достигается высокой ценой ремедиации. В последние годы обращают внимание на изучение и активизацию природных анаэробных процессов деструкции углеводородов в гидроморфных почвах и водонасыщенных осадках.

В водонасыщенных нефтезагрязненных почвах микробный метаболизм сокращает содержание кислорода, что ведет к самоторможению процесса аэробного окисления углеводородов [32, 33]. По-

этому в водонасыщенных слоях возрастает роль иных акцепторов электронов: один из них — Fe(III). Благодаря обилию природных железистых минералов, их вклад в анаэробную деградацию нефтепродуктов в минеральных почвах весьма значителен. В органогенных почвах ситуация иная. В них часто ощущается нехватка железа. Это проявляется не только в изменении агрохимических свойств почвы, но и в торможении редокс-реакций из-за дефицита Fe(III) как акцептора электронов.

Цель работы: обобщить сведения об участии железа в деградации нефти и новообразованных поллютантов в переувлажненных почвах и осадках. В обзоре будут рассмотрены следующие вопросы: редокс-реакции как основа деградации нефтепродуктов в анаэробной среде, роль Fe в редокс-реакциях в анаэробной среде и факторы, определяющие биологическую редукцию Fe(III), исследования деградации отдельных компонентов нефти и результаты многолетнего мониторинга самоочищения почв и водонасыщенных осадков от нефти при участии Fe.

РЕДОКС-РЕАКЦИИ КАК ОСНОВА ДЕГРАДАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В АНАЭРОБНОЙ СРЕДЕ

Баланс доноров и акцепторов электронов в системе. Редокс-реакции требуют равенства содержания доноров и акцепторов электронов. При дефиците того или иного участника редокс-реакции невозможны.

Органические поллютанты разделяют на две группы в зависимости от их редокс-свойств: окисленные и восстановленные. Нефтепродукты относятся к восстановителям, их деградация выражается в окислении, то есть в передаче электронов акцепторам. В аэробной среде роль акцептора электронов выполняет кислород. В анаэробной среде при дефиците кислороде роль акцепторов электронов выполняют нитраты и сульфаты, как компоненты раствора, а также твердофазные соединения: (гидро)оксиды Mn и Fe [32, 33]. Роль минералов Fe существеннее из-за его более высокого кларка, чем Mn.

Нефтепродукты нарушают природное равновесие, создавая избыток доноров электронов. Дисбаланс “Ox ≠ Red” тормозит деградацию нефти, например, при дефиците железа в песчаных почвах/осадках или в верховых торфяниках. Внешение Fe(III) как акцептора электронов запускает редокс-реакции, которые ведут к деградации компонентов нефти.

Редокс-процессы деградации органического вещества идут только при уменьшении свободной энергии реакции $\Delta G < 0$. Это условие определяет возможность участия тех или иных форм соеди-

нений железа при очистке почвы или грунтовой воды от органических поллютантов.

В переувлажненных почвах редокс-условия варьируют в течение года [10]. В степной, лесной и тундровой зонах они обычно сезонно меняются в таком порядке. Весной при повышении температуры до значений, благоприятных для жизнедеятельности бактерий, и увеличении влажности после таяния снега, активизируются процессы биологической редукции, и в почвах увеличивается содержание Fe(II). В это время на нефтезагрязненных участках развивается процесс восстановления окисленных компонентов нефти. Летом при иссушении почвы и насыщении ее кислородом Fe(II) окисляется до Fe(III), а восстановленные компоненты нефти окисляются. Осенью благодаря дождям часто фиксируется малый восстановительный период. Зимой доминируют абиотические окислительные процессы. При круглогодичных наблюдениях периодическую смену редокс-процессов почвоведы фиксируют по изменению окраски гидроморфных почв среднего и тяжелого гранулометрического состава. Так, в Волго-Ахтубинской пойме серые почвы каждую зиму приобретают бурую окраску благодаря сезонному окислению железа [11]. Сезонное варьирование редокс-условий дает возможность для деградации как восстановленных, так и окисленных органических поллютантов.

Углеводороды нефти как участники редокс-реакций в переувлажненных почвах. В гидроморфных почвах особую важность приобретает анаэробный распад углеводородов. В северной тайге и в тундре в условиях переувлажнения роль аэробной деградации углеводородов уменьшается, а анаэробной — возрастает.

Окислительная деградация компонентов жидкого топлива возможна благодаря бактериям железоредукторам, точнее — “металлоредукторам”, так как те же организмы участвуют в восстановлении оксидов марганца. Эти микроорганизмы используют Fe(III) и Mn(IV) как акцепторы электронов.

В анаэробной зоне максимально распространены летучие ароматические углеводороды: бензол (C₆H₆) и его гомологи: толуол (C₇H₈), этилбензол (C₆H₅—C₂H₅) и ксилолы (C₆H₄(CH₃)₂) [26]. Замещенные ароматические углеводороды окисляются быстрее незамещенного бензола. Так, толуол сравнительно быстро окисляется до CO₂ в зоне, где доминирует редукция Fe(III) при участии бактерий *Geobacter metallireducens* [18, 19, 34, 35]. При участии Fe(III) и данных бактерий в водонасыщенных осадках окисляются и другие опасные моноароматические соединения: фенол C₆H₅OH (производное бензола), его гомолог p-крезол и ряд других веществ. Бензол и толуол хорошо растворяются в воде, что и приводит к загрязнению

ими почвенно-грунтовых вод. Это определяет интерес к проблеме окисления углеводородов.

Микробиологи установили роль семейства *Geobacteraceae* в окислении углеводородов [41]. Подробно изучено окисление толуола; в нем участвуют две культуры: *Geobacter metallicreducens* и *Geobacter grbiciae* [24, 35]. Бензол устойчивее, чем толуол, он почти не окисляется даже при длительном кипячении с раствором сильного окислителя KMnO_4 [6]. Изучена возможность окисления бензола в зоне редукции Fe(III), загрязненного нефтью водонасыщенного грунта легкого гранулометрического состава [19]. Грунт, отобранный из нескольких мест, 80 суток инокулировали в строго анаэробных условиях. В большинстве образцов изотоп ^{14}C бензола не окислился до $^{14}\text{CO}_2$. Это согласуется с ранее полученными данными об устойчивости бензола в немелиорированных осадках. Впрочем, возможно, что требуется более длительный период для адаптации микробной популяции, способной к деградации бензола. Но в одном из образцов за 80 суток половина ^{14}C бензола окислилась до $^{14}\text{CO}_2$, следовательно, анаэробно деградировала *in situ*. Молекулярный анализ 16S рРНК показал, что во всех местах среди прокариотов доминирует *Geothrix fermentes*, тогда как в том месте, где половина бензола окислилась, преобладало семейство *Geobacteraceae*: именно это семейство и обеспечивает окисление бензола в зоне редукции Fe(III) [19].

МЕСТО Fe(III)-РЕДУКЦИИ СРЕДИ ДРУГИХ РЕДОКС-ПРОЦЕССОВ В АНАЭРОБНОЙ СРЕДЕ

Ряд акцепторов электронов по способности к окислению. В согласии с химической термодинамикой в водонасыщенных загрязненных отложениях образуются зоны разных восстановительных процессов. Образование зон обусловлено протеканием разных редокс-реакций (рис. 1).

Быстрее всего органические поллютанты окисляются в аэробной среде, где акцептором электронов служит кислород O_2 . В водонасыщенных слоях с дефицитом кислорода функция акцепторов электронов переходит к другим как водорастворимым, так и твердофазным соединениям. Значения потенциала Гиббса реакций акцептирования электронов возрастают в следующем порядке. Денитрификация с акцептором электроном NO_3^- ($\Delta G = -550$ кДж/М) < редукция Mn^{4+} с акцептором электроном MnO_2 ($\Delta G =$ от -417 до -383 кДж/М) < редукция Fe^{3+} с акцептором электроном $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\Delta G =$ от -5 до 96 кДж/М) < сульфат редукция с акцептором электроном SO_4^{2-} ($\Delta G = 150$ кДж/М) < метаногенез

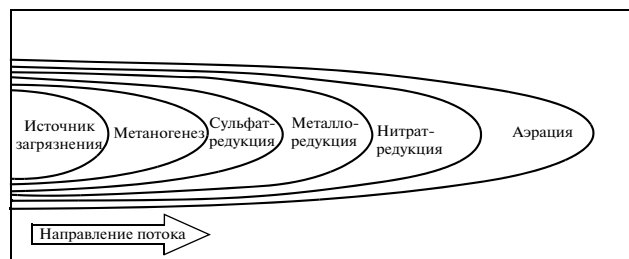


Рис. 1. Последовательность подземного распространения редокс-зон при разливе нефти.

с акцептором электроном HCO_3^- ($\Delta G = 184$ кДж/М) [23]. Интервал значений ΔG для реакций с участием твердофазных акцепторов электронов объясняется варьированием их термодинамических свойств; это касается как разнообразных оксидов марганца, так и частиц ферригидрита с разной степенью окристаллизованности. Знак “–” у потенциала Гиббса означает, что реакция протекает спонтанно, а знак “+” — что для реакции необходим внешний источник энергии: в данном случае это энергия окисления органического вещества.

Нитратредукция чаще встречается в агроландшафтах. Процессы сульфатредукции развиваются в южных регионах, где почвы обогащены серой. Метаногенез преобладает на участках сильного загрязнения нефтью. Редукция Fe(III) развивается в минеральных почвах на участках умеренного загрязнения нефтью.

Считается, что зональность обусловлена конкурентными отношениями среди разных групп микроорганизмов [32]. Так, кислород в аэробных условиях ингибирует действие разных бактерий-анаэробов. Нитраты в переувлажненных условиях ингибируют редукцию Fe(III). Со своей стороны, Fe(III) ингибирует процессы сульфат-редукции и образования метана. В дальнейшем, впрочем, тезис о конкуренции разных групп бактерий за акцепторы электронов как основу формирования зональности был если не полностью пересмотрен, то значительно смягчен. В одной и той же зоне обнаруживают “несовместимые” группы микроорганизмов: в образце может быть высокое содержание как Fe-редукторов, так и метаногенов или сульфат-редукторов [21]. Дело в том, что взаимодействующие микроорганизмы связаны между собой не только конкуренцией за общий субстрат (нефть), но и кооперацией в его использовании [7].

Соотношение Fe-редукции и метаногенеза. Такое сочетание очень распространено. Лабораторные опыты Бетке с соавт. [23] по окислению ацетата гетитом αFeOOH в присутствии аллювия с природным консорциумом микроорганизмов длились 300 суток. Каждую неделю 1/3 жидкости заменяли свежей водой. Fe^{2+} в рас-

творе накапливалось около месяца, затем в силу замедления редукции гетита концентрация Fe^{2+} в растворе стабилизировалась, а через 4 месяца начала уменьшается. Очевидно, что вначале редуцировались наиболее дисперсные частицы гетита, а процесс растворения более крупных частиц замедлился. Через 4 месяца началось сильное выделение метана (увеличение в 20 раз по сравнению с началом опыта); оно сопровождалось быстрым окислением ацетата. В этот поздний период скорость метаногенеза в десятки раз превышала скорость Fe-редукции [23].

Есть данные о соотношении двух редокс-процессов (Fe-редукции и метаногенеза) и в полевых условиях: в загрязненном нефтью участке в районе Бемеджи (шт. Миннесота, США) [21, 26]. Максимальное загрязнение сохраняется вблизи точки разлива нефти, где доминирует метаногенез. Со временем ароматические углеводороды (толуол, этилбензол, ксилолы) проникают глубже, по данным в одной из скважин за пять лет углеводороды опустились на глубину 30 см. На эту же глубину погрузилась и область высокой концентрации метана. Но за это время область Fe-редукции распространилась почти на метр глубже, где меньше содержание ароматических углеводородов [26].

В рамках многолетнего мониторинга компоненты нефти разделяли на тяжелые, нелетучие и легкие, летучие [21]. Твердая фаза водонасыщенного загрязненного осадка представлена соединениями Mn(IV) и Fe(III) . Массу бактерий подразделяли на аэробы, Mn/Fe -редукторы и метаногены. Редукторы Mn(IV) и Fe(III) не различают, так как они обычно представлены одними и теми же группами бактерий [13]. Содержание нелетучих компонентов нефти достигло максимума через 6 лет, после чего началось их медленное сокращение. Оно возможно за счет, как латерального вымывания, так и деградации тяжелых фракции нефти.

Кинетика содержания летучих углеводородов, включая бензол, толуол, этилбензол и ксилены, иная. Максимум содержания достигнут раньше: через 5 лет, после чего началось довольно быстрое уменьшение содержания летучих углеводородов, которое достигло минимума через 11 лет после аварии. Резкое сокращение количества летучих углеводородов с 5 по 11 годы связывают с их окислением за счет Fe-редукции [21]. Обратная зависимость содержания летучих углеводородов от количества Fe(III) на том же стационаре показана в работе [26]. Но после 11 лет содержание летучих углеводородов начало возрастать. Это позднее увеличение количества летучих углеводородов связано по времени с сокращением содержания в грунте твердофазного Fe(III) и уменьшением масштабов Fe-редукции.

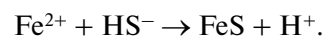
Масса бактерий Mn/Fe -редукторов росла в 2 этапа. В течение первых пяти лет доминировала

редукция неустойчивых оксидов марганца, после начального уменьшения запасов Mn(IV) масса бактерий сильно росла вплоть до 12 лет за счет редукции Fe(III) . Таким образом, рост биомассы Mn/Fe -редукторов достиг пика через 12 лет, затем наблюдалось ее уменьшение из-за сокращения ресурсов Fe(III) . Это яркий пример торможения деструкции компонентов нефти из-за возникшего дефицита акцепторов электронов. Биомасса консорциума метаногенов начала доминировать среди микроорганизмов только через 16 лет [21].

Рост массы метаногенов (даже без ограничения в содержании углерода в составе углеводородов) зависит от других элементов питания, в первую очередь фосфора и азота (желательно в форме нитрата). Поэтому часто оказывается эффективным внесение в загрязненную водонасыщенную почву минеральных удобрений [9].

Соотношение Fe- и сульфатредукции. Данное сочетание факторов также бывает в местах загрязнения нефтью. Продолжим анализ работы Бетке с соавт., обратившись к лабораторным опытам по окислению ацетата гетитом αFeOON и сульфата [23]. Fe^{2+} в растворе накапливалось около трех месяцев, а затем начало уменьшаться; содержание сульфатов также уменьшалось по экспоненте.

Важно, что Fe- и сульфатредукция развивались одновременно в течение всех семи месяцев опыта. Главную роль в окислении ацетата сыграли сульфатредукторы, которые окисляют ацетат в 6–9 раз быстрее, чем железоредукторы. Участие редукции Fe(III) было гораздо меньшим, хотя скорость Fe-редукции возросла в присутствии сульфатов. Ранее такой же синергический эффект наблюдали в песчаных водонасыщенных осадках в Дании [30]. Сульфатредукция активизирует железо-редукцию благодаря реакции сульфида с новообразованным Fe^{2+} :



В описываемом опыте количество восстановленного сульфата отвечало количеству новообразованного сульфида. Осадок макиавита (FeS) выявлен в ходе опыта при совместном участии Fe- и сульфатредукторов [31]. Весь сульфид (HS^-) и почти все восстановленное железо осаждались, только небольшая часть Fe^{2+} сохранялась в растворе. В опыте Нила с соавт. [37] показано, что сульфатредукция активизирует железо-редукцию за счет выпадения в осадок сульфидов железа. При этом предотвращается накопление в растворе Fe^{2+} и поверхность частиц (гидр)оксидов железа освобождается от сорбции ионов Fe^{2+} . Таким образом, сульфатредукция – эффективный механизм окисления органического вещества; при этом бактерии сульфат-редукторы стимулируют также редукцию Fe(III) -минералов.

РОЛЬ Fe(III) В РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ

Перейдем к анализу роли железа (III) в деградации нефти и ее компонентов. Рассмотрим деградацию компонентов нефти в лабораторных условиях. Лабораторные исследования позволяют детализировать роль отдельных групп микроорганизмов и соединений железа в деградации разных компонентов нефти, при этом возможна идентификация новообразованных продуктов деградации нефти. Но при лабораторном моделировании возникают проблемы с переносом результатов на загрязненные природные объекты. Главная проблема — разные масштабы времени взаимодействия органических поллютантов с почвой или осадком. В лаборатории при кратковременном наблюдении часто получают гораздо большую скорость деградации компонентов нефти, чем в полевых условиях при долговременном мониторинге. Причина в том, что процесс деградации органического поллютанта развивается экспоненциально с постепенным затуханием во времени. Учет фактора времени имеет исключительную важность для прогноза деградации и трансформации поллютанта, особенно для расчета параметров ремедиации, направленной на ускорение восстановления природной среды.

Можно отметить еще и субъективные недостатки моделирования. Так, часто в моделях используют синтетические гидроксиды железа, хотя обычно их природные аналоги более способны к редукции [45]. Желание работать в лаборатории с синтетическими минералами объясняется трудностью аккуратного выделения из почвы отдельных минералов.

Второе замечание также обусловлено субъективными причинами. В качестве рентгеноаморфного гидроксидов в опытах чаще всего используют ферригидрит, но никогда — фероксигит, хотя последний встречается в почвах чаще ферригидрита [3]. Причина такой односторонности также ясна: западные микробиологи следуют парадигме У. Швертмана, который явно недооценивал распространенность ферроксигита в почвах.

Возможность дефицита (гидр)оксидов Fe(III) как акцепторов электронов. Железо, как самый распространенный в земной коре элемент с переменной валентностью, играет важную роль в редокс-реакциях. Fe(III) в составе (гидр)оксидов и железосодержащих силикатов за счет энергии органического вещества (включая и нефть) и при участии бактерий железоредукторов восстанавливается до Fe(II).

Эффективность Fe(III) как акцептора электронов зависит от многих факторов, в первую очередь от достаточного содержания железа в почве. Песчаные почвы обычно обеднены железом, при этом значительная часть его входит в состав крупных окристаллизованных частиц с низкой реак-

ционной способностью. Для активизации Fe(III) в песчаных загрязненных нефтью почвах и осадках успешно используют такие сильные синтетические комплексоны, как ЭДТА (этилендиаминтетрауксусную кислоту) [36].

Почвы более тяжелого гранулометрического состава содержат больше железистых соединений. Железистые минералы в почвах отличаются разнообразием дисперсности и окристаллизованности: от слабоокристаллизованного рентгеноаморфного ферригидрита до крупных и хорошо окристаллизованных частиц гетита, гематита, магнетита [3, 25]. От их дисперсности и окристаллизованности зависят скорость и масштабы диссимиляционной биологической редукции Fe(III) и разложения нефти и продуктов ее трансформации.

Влияние дисперсности частиц (гидр)оксидов железа на их способность к биоредукции. Первые исследования (гидр)оксидов Fe(III), выполненные в закрытом реакторе, показали гораздо более быструю биологическую редукцию рентгеноаморфного ферригидрита, чем более окристаллизованных гематита и гетита. Был сделан вывод, что обилие в почвах гематита и гетита обязано их высокой термодинамической устойчивости [25].

Но моделирование Родена дало другую картину [40]. Как видно из рис. 2, скорость биологической редукции прямо зависит от удельной поверхности минералов. Влияние удельной поверхности настолько велико, что скорость редукции гематита, нормированного на его удельную поверхность, оказалась больше, чем скорость редукции ферригидрита. В опыте с участием антрахинона (как электронного челнока) гематит в расчете на низкую удельную поверхность редуцировался значительно сильнее, чем гетит и рентгеноаморфная гидроокись железа [49].

Скорость ферментативного переноса электронов слабо зависит от термодинамических свойств (гидр)оксидов железа и сильно — от их поверхностных свойств. Очевидно, что начальная скорость бактериального восстановления (гидр)оксидов железа в почвах определяется плотностью реакционноспособных мест на поверхности, которая при одинаковой удельной поверхности больше у гематита, чем у гетита или ферригидрита. Не полная пригодность химической термодинамики для описания биологических редокс-процессов, связанных с участием железа, продемонстрирована в фундаментальной работе [23].

Активизация редукции Fe(III) соединений за счет природных и искусственных комплексонов. Эти комплексоны сильно влияют на скорость редукции гидроксидов железа при участии прокариотов [39, 46]. В лабораторных опытах анализируют действие как природных, так и искусственных

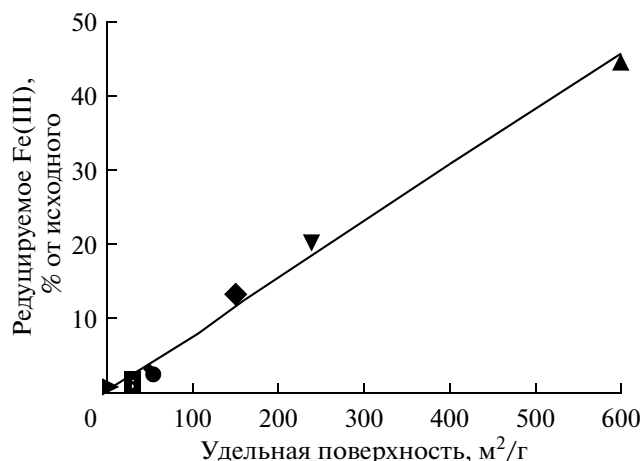


Рис. 2. Доля биоредуцируемого Fe(III) через 30 сут инкубации в модельном опыте (гидр)оксидов железа с различной удельной поверхностью. Прямая линия представляет уравнение регрессии (по [40]).

комплексонов. В одном из опытов применяли малат — соль двухосновной оксикарбоновой кислоты (яблочной кислоты); константа устойчивости малата с Fe(II) составляет $\lg K$ 3.5. Увеличение концентрации малата с 0.3 до 30 мМ за счет комплексации Fe(II) привело к двукратному росту редукции гетита [46]. Подсчет показал, что комплексообразование Fe(II) малатом достигает 90% от всего растворимого двухвалентного железа. Синтетические хелаторы нитрилтриуксусная кислота (НТА) и этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) способны ускорить редукцию (гидр)оксидов железа за счет комплексации Fe(II) так же, как ранее установлено при воздействии малата [47]. В почвенно-грунтовых водах органические лиганды, связывая Fe(II), заметно ускоряют биологическую редукцию кристаллических (гидр)оксидов железа.

Противоположную роль в отношении редукции гидроксидов железа играют фосфаты. Увеличение концентрации фосфата с 0.044 до 4.4 мМ в культуральной среде, содержащей малат, уменьшило редукцию гетита на 40% [46]. Образуется фосфат железа $Fe_3(PO_4)_2$ (вивианит). Вивианит осаждается на поверхности частиц оксидов железа и клеток железоредукторов. Высокая концентрация фосфата нейтрализует редуцирующее действие малата на гетит. Добавление фосфата подавляло стимулирующее действие антрахинон-содержащего электронного челнока (АХДС) при биологической редукции гематита [49].

Ясно, что комплексообразование или осаждение Fe(II) может значительно повлиять на биологическую редукцию за счет изменения характера ассоциаций Fe(II) с поверхностью (гидр)оксидов и клеток железоредукторов. Чтобы лучше изучить эти эффекты, предприняты исследования по двум направлениям: изучить роль комплексонов Fe(II)

в развитии редукции (гидр)оксидов железа и роль латерального выноса Fe(II) в редукции (гидр)оксидов железа в открытой системе.

Роль водного режима в биоредукции Fe(III). Скорость деградации углеводородов нефти во многом зависит от ее способности мигрировать в водонасыщенном подземном слое. Нефть быстрее мигрирует по высокопроницаемому слою, сложенному гравелисто-песчаной смесью, чем по (су)глинистому слою, служащему водоупором, в который углеводороды поступают только за счет диффузии [48]. Поскольку гравелисто-песчаной слою слабожелезнен, то в них роль бактерий железоредукторов в деградации углеводородов ограничена.

Водный режим определяет и другую сторону процесса деградации углеводородов — необходимость удаления с места реакции продуктов их распада. Как известно, накопление продуктов биохимических реакций останавливает развитие микробного сообщества [7]. От скорости удаления продуктов реакции зависит эффект деградации углеводородов. Неудивительно, что анализу водного режима загрязненных почв и осадков уделяется много внимания.

В застойных условиях новообразованное Fe(II) входит в структуру минералов или закрепляется на поверхности частиц Fe(III)-минералов, препятствуя дальнейшей редукции железа. Способность к редукции частично биоредуцированного гетита восстанавливается после отмывки его частиц 1М раствором Na-ацетата с pH 5 [40]. С поверхности частиц гетита было удалено $\frac{3}{4}$ сорбированного Fe(II). Затем биоредукция очищенного гетита была продолжена: успех отмывки был значителен, за трое суток содержание Fe(II) возросло в 4 раза. Ингибирование редукции за счет сорбированного Fe(II) установлено для частиц иных гидроксидов железа [39].

Однако негативная роль сорбированного Fe(II) не ограничивается инактивацией частиц гидроксидов железа: Fe(II) также нейтрализует действие бактерий железоредукторов. Эти бактерии за счет комплексирующего действия карбоксильных и фосфатных групп, несущих отрицательный заряд, и за счет внеклеточных полисахаридов с большой емкостью, связывают Fe^{2+} при нейтральном pH [47]. Следовательно, поверхность клеток железоредукторов, также как поверхность (гидр)оксидов железа, представляют собой геохимически активные частицы, способные прочно связывать биогенное Fe(II). Подсчеты показывают, что у клеток *Shewanella algae* и *Geobacter metallireducens* сорбционная емкость по отношению к Fe(II) (~0.1 мМ/г) сравнима с емкостью частиц синтетического гетита (0.25 мМ/г) [47]. Следовательно, насыщение клеток железоредукторов двухвалентным железом уменьшает активность внешней мембранной ре-

дуктазы и таким образом ингибирует редукцию частиц (гидр)оксидов железа. Повторная инокуляция после замены месячной культуры *Shewanella algae* свежими клетками резко стимулировала редукцию синтетических частиц гетита и гематита, увеличивая продукцию Fe(II) в 2–10 раз [47].

МОНИТОРИНГ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И ДЕГРАДАЦИИ НЕФТИ В МЕСТАХ ЕЕ РАЗЛИВА

Многолетний мониторинг на участках разлива нефти позволяет проследить кинетику окисления нефти, а также выявить факторы, ускоряющие или тормозящие ее деструкцию.

При попадании нефти почва и подстилающие слои обогащаются моноароматическими углеводородами такими, как бензол C_6H_6 , толуол $C_6H_5CH_3$, этилбензол C_8H_{10} , ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$. В водонасыщенных слоях, загрязненных ароматическими углеводородами, образуются обширные зоны анаэробнозона [17, 33]. Компоненты нефти как источник необходимой энергии способствуют восстановлению (гидр)оксидов железа [18, 36]. В результате в минеральных почвах, загрязненных нефтью, развивается техногенное оглеение [15]. Во время техногенного оглеения активно окисляются углеводороды-поллютанты. Как и природное, техногенное оглеение сопровождается изменением цвета минеральных почв с бурого на сизый. Изменение цвета говорит о редукции бурых (гидр)оксидов железа и образовании соединений Fe(II). Важно, что в техногенно-оглеенной минеральной почве, благодаря участию Fe(III) как акцептору электронов, уменьшается содержание углеводородов [42]. Таким образом, образование глеевого горизонта — хороший морфологический признак, указывающий на деструкцию восстановленных компонентов нефти в минеральных почвах.

Деградация нефти при участии железоредукции и метаногенеза. Подробно изучены деградационные процессы на месте разрыва нефтепровода в 1979 г. в районе Бемиджи (штат Миннесота, США). На месте аварии были пробурены десятки скважин, место загрязнения стало стационаром, на котором работали многие ученые: гидрохимики, минералоги, микробиологи и др.

Благодаря легкому гранулометрическому составу (почвообразующая порода на 80–90% сложена средним и тонким песком) около 400 000 л нефти распространилось на глубину более 4 м. На основании многолетнего мониторинга за превращением сырой нефти установлена кинетика аэробного и анаэробного распада ее компонентов [20, 28]. Биологическое окисление нефти в зоне аэрации шло за счет аэробных процессов, глубже —

за счет анаэробных процессов с участием метаногенеза, а также редукции Mn и Fe.

Авторы отмечают крайне высокую биогеохимическую гетерогенность загрязненности участка: химический состав осадка и микробное население резко меняется на расстоянии всего в один метр [22, 27]. Реальные гетерогенные условия нельзя смоделировать, что придает особую важность полевому мониторингу.

Итак, за 12 лет после аварии деградировало 46% общих растворенных компонентов нефти. За счет аэробных процессов распалось только 40% из них. На анаэробную деградацию пришлось остальные 60%: в том числе компоненты нефти деградировали за счет редукции Mn — на 5%, редукции Fe — на 19% и метаногенеза — на 36% [28]. Таким образом, за счет (гидр)оксидов железа деградировало 1/5 всей нефти или 1/3 в анаэробной зоне.

На поздней стадии деградации нефти, через 14–18 лет после разлива отмечены следующие изменения. За 4 года расширилась зона загрязнения ниже уровня грунтовых вод: область с низким содержанием растворенного кислорода 0.0–0.1 мг/л сильно увеличилась, а зона с повышенным содержанием O_2 (0.1–0.5 мг/л) сократилась [26]. Загрязнение распространялось вглубь и латерально, по движению грунтовой воды. В новых областях по мере обогащения летучими углеводородами активизируется их окисление за счет редукции Fe(III)-минералов. За 4 года область с повышенным содержанием водорастворимого железа расширялась со скоростью 3 м/год [26]. После превращения Fe(III) в Fe(II) в этой области возможно окисление оставшихся углеводородов до метана. Таким образом, очевидна заметная роль Fe(III)-редукции в окислении летучих, подвижных компонентов нефти.

В ходе деградации органического вещества образуются новые минералы; биогенное минералообразование представляет собой независимый раздел природоведческой микробиологии [7]. В рамках этого раздела выполнено очень много лабораторных исследований. Мы ограничимся анализом минералообразования в полевых условиях.

Участие соединений железа в редокс-реакциях, приведших к деградации нефти, отражается в значительной модификации исходных железистых соединений. На стационаре в Бемеджи в глинистой фракции, отобранной из осадка в зоне нефтяного загрязнения, резко возросло содержание кислоторастворимого (0.5M HCl) железа: от 1.7 до 4.6% [44]. Это объясняется активизацией процесса разложения устойчивых соединений железа за счет длительного воздействия большого количества электронов, поступающих от нефти.

Значительные изменения произошли с магнитной частью илистой фракции почвы <1 мкм. В зоне нефтяного загрязнения вдвое (с 5.2 до 9.9%) возросло количество магнитной фракции. Изменился и ее состав, в магнитной фракции увеличилась степень восстановления железа: отношение $\text{Fe(II)}/[\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}]$ возросло с 0.27 в контроле до 0.90 на загрязненном участке. Масштабное образование Fe(II) -соединений в первую очередь объясняется синтезом магнетита Fe_3O_4 [44]. Изменился и состав карбонатов. Образовались частицы сидерита FeCO_3 , и появилась новая форма кальцита, в котором часть ионов Ca^{2+} замещена на Fe^{2+} , то есть образовался феррокальцит [50]. Новообразование феррокальцита не удивительно, его выявляют в полугидроморфных карбонатных почвах [4]. Данные о масштабах и форме превращений Fe(III) -соединений в Fe(II) -соединения очень важны, так как их используют в расчетах для оценки роли Fe(III) в деградации компонентов нефти [28].

Деградация нефти при участии Fe(III) и сульфатов. Особая ситуация возникает в местах нефтедобычи, где нефть разливается совместно с сульфатсодержащими рассолами. Отметим, кстати, что в верховом торфе в районе нефтедобычи в Среднем Приобье содержание SO_3 было гораздо больше (0.22–0.76%), чем на фоновом участке ($\sim 0.05\%$) [5]. Здесь деструкция нефти развивается при участии сульфатредукции.

В качестве примера рассмотрим процесс деструкции нефти на месторождении в северо-восточном Китае [29]. В зоне месторождения уровень грунтовой воды лежит на глубине 2–4 м от поверхности и в течение года опускается или возрастает на 0.5 м. Вода используется для питья, хотя содержание нефти в ней достигает 12 мг/л. На поверхности почвы количество нефти доходит до 5400 мг/кг, на глубине оно уменьшается до 16 мг/кг.

Получена информация об изменении содержания в грунтовой воде химических элементов, выступавших акцепторами электронов. Воду анализировали с 9 сентября по 10 января. В этот период из-за понижения температуры активность микроорганизмов снижается, соответственно затухают редокс-реакции окисления углеводородов нефти. Содержание нитратов в воде ничтожно <0.2 мг/л, зависимость их от времени (то есть от температуры) отсутствует. Как справедливо подчеркивают авторы [29], это говорит, что на редокс-процессы нитраты не влияют. У остальных элементов (S, Fe, Mn) наблюдается вполне ожидаемое уменьшение концентрации при снижении температуры. Наиболее устойчивыми к охлаждению показали себя Fe-редукторы (содержание Fe уменьшалось по прямой), тогда как сульфатредукторы оказались менее устойчивыми (содержание сульфата уменьшалось по экспоненте).

В водонасыщенном загрязненном нефтью слое главным акцептором электронов служат сульфаты, вероятно, поступающие с рассолом. По мере удаления от источника загрязнения в воде сокращается количество как нефтепродуктов, так и сульфатов. Роль железа как акцептора электронов при гидрохимическом анализе не учитывали. Микроскопические исследования показали новообразование частиц сидерита FeCO_3 , что говорит о редукции Fe(III) -соединений. Следовательно, деструкция нефти в местах ее добычи возможна при участии, как сульфатов, так и окисленного железа, как акцепторов электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Загрязнение нефтью — одно из самых опасных для почв и вод, подземных и открытых. Несмотря на самоочищение почв от нефти, без участия человека этот процесс протекает медленно, а особенно на севере, где преобладают гидроморфные условия и низкая температура.

Окисление углеводородов нефти зависит от акцепторов электронов и снижается в следующем ряду: денитрификация с акцептором электроном $\text{NO}_3^- >$ редукция Mn^{4+} с акцептором электроном $\text{MnO}_2 >$ редукция Fe^{3+} с акцептором электроном $\text{Fe(OH)}_3 >$ сульфат редукция с акцептором электроном $\text{SO}_4^{2-} >$ метаногенез с акцептором электроном HCO_3^- . Эта последовательность подтверждается данными многолетнего мониторинга деградации нефти в местах разлива.

Обычно в загрязненных переувлажненных почвах и осадках реализуются не все из перечисленных редокс-реакций. Денитрификация становится заметной в агрогенных загрязненных нефтью почвах. Сульфатредукция проявляется в южных регионах, обогащенных природной серой, или в местах совместного загрязнения нефтью и серой. Редукция Mn(IV) проявляется в нефтезагрязненных почвах, обогащенных природным марганцем.

В местах разлива нефти помимо железоредукции идут и другие редокс-процессы: метаногенез или сульфатредукция. При этом возможна как конкуренция, так и кооперация разных групп микроорганизмов. В безсульфатных средах конкуренция с железоредукцией препятствует развитию метаногенеза: он начинается после исчерпания ресурса биодоступных Fe(III) -частиц. Поэтому метаногенез развивается весьма медленно. В среде, обогащенной сульфатами, имеет место кооперация железоредукторов с сульфатредукторами. Сульфатредукторы стимулируют развитие железоредукции благодаря образованию сульфидов Fe.

В переувлажненных почвах образуются обширные зоны анаэробно-биогенного железа, где Fe(III) становится главным акцептором электронов при окислении углеводов. В минеральных почвах эта зона ярко выделяется по цвету, образуется техногенный глеевый горизонт: бурый цвет фоновой почвы сменяется сизым, зеленоватым тоном глея. Образование техногенного глея — морфологический признак, указывающий на деградацию восстановленных компонентов нефти.

В загрязненных осадках за счет (гидр)оксидов железа может окислиться до 1/3 нефти в анаэробной зоне. В результате Fe-редукции в водонасыщенной загрязненной зоне меняется минералогия железа. В составе магнитной фракции почв и осадков значительно увеличивается доля двухвалентного железа, это говорит о масштабном образовании Fe(II)-соединений, в первую очередь магнетита Fe_3O_4 , а в карбонатных отложениях также сидерита и феррокальцита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветов Н.А., Шишконокова Е.А. Нефтяное загрязнение болот Западной Сибири // *Природа*. 2010. № 11. С. 14–24.
2. Васильков Е.С. Особенности рекультивации нефтезагрязненных почв Западной Сибири (на примере территории среднего Приобья). Автореф. дис. ... канд. биол. н. М., 2009. 26 с.
3. Водяницкий Ю.Н. Гидроксиды железа в почвах (обзор литературы) // *Почвоведение*. 2010. № 11. С. 1341–1352.
4. Водяницкий Ю.Н. Соединения железа и их роль в охране почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2010. 282 с.
5. Водяницкий Ю.Н., Аветов Н.А., Савичев А.Т., Трофимов С.Я., Шишконокова Е.А. Влияние загрязнения нефтью и пластовыми водами на зольный состав олиготрофных торфяных почв в районе нефтесбора (Приобье) // *Почвоведение*. 2013. № 10. С. 1253–1262.
6. Гринберг И.И. Органическая химия. М.: Дрофа, 2002. 672 с.
7. Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию. М.: Книжный дом "Университет", 2001. 256 с.
8. Звягинцев Д.Г. Почва и микроорганизмы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 256 с.
9. Илларионов С.А. Экологические аспекты восстановления нефтезагрязненных почв. Екатеринбург: УроРАН, 2004. 194 с.
10. Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 246 с.
11. Козловский Ф.И., Корнблум Э.А. Мелиоративные проблемы освоения пойм степной зоны. М.: Наука, 1972. 218 с.
12. Курамина Н.Г., Курамин Э.М., Имашев У.Б., Николаева Т.И., Сафина Г.И. Экогеохимическая оценка атмосферного воздуха, снежного и почвенного покровов в зоне влияния нефтяных месторождений Западной Сибири // *Проблемы биогеохимии и геохимической экологии*. 2011. № 3. С. 17–23.
13. Пиневич А.В. Микробиология железа и марганца. СПб.: Изд-во С.-Пб ун-та, 2005. 374 с.
14. 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.
15. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 170 с.
16. Шоба С.А., Трофимов С.Я., Аветов Н.А. и др. Экологическое нормирование содержания нефти в почвах таежной зоны Западной Сибири // Межд. конф. "Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод, почв, переработки и утилизации нефтешламов". М., 2001. С. 125–127.
17. Anderson R.T., Lovley D.R. Ecology and biogeochemistry of in situ groundwater bioremediation // *Adv. Microbial Ecol.* 1997. V. 15. P. 289–350.
18. Anderson R.T., Lovley D.R. Naphthalene and benzene degradation under Fe(III)-reducing conditions in petroleum-contaminated aquifer // *Bioremediation J.* 1999. V. 3. P. 121–135.
19. Anderson R.T., Rooney-Varga J.N., Lovley D.R. Anaerobic benzene oxidation in the Fe(III) reduction zone of petroleum-contaminated aquifer // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 1222–1229.
20. Baedeker 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.
21. Bekins B.A., Cozzarelli I.M., Godsy E.A., Warren E., Es-said H.I., Tuccillo M.E. Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site: II. Controls on spatial distribution of microbial populations // *J. Contam. Hydrol.* 2001. V. 53. P. 387–406.
22. Bekins B.A., Godsy E.A., Warren E. Distribution of microbial physiologic types in an aquifer contaminated by crude oil // *Microb. Ecology*. 1999. V. 37. P. 263–275.
23. Bethke C.M., Sanford R.A., Kirk M.F., Jin Q., Flynn T.M. The thermodynamic ladder in geomicrobiology // *Am. J. Sci.* 2011. V. 311. P. 183–210.
24. Coates J.D., Bhupathiraju V.K., Achenbach L.A., McInerney M.J., Lovley D.R. *Geobacter hydrogenophilus*, *Geobacter chapellei* and *Geobacter grbiciae*, three new, strictly anaerobic, dissimilatory Fe(III)-reducers // *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2001. V. 51. P. 581–588.
25. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH Weinheim. 2003.
26. Cozzarelli I.M., Bakins B.A., Baedeker M.J., Aiken G.R., Eganhouse R.P., Tuccillo M.E. Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume // *J. Contam. Hydrol.* 2001. V. 53. P. 369–385.

27. Cozzarelli I.M., Herman J.S., Baedecker M.J., Fischer J.M. Geochemical heterogeneity of a gasoline-contaminated aquifer // *J. Contam. Hydrol.* 1999. V. 40. P. 261–284.
28. 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.
29. Fan W., Yang Y.S., Du X.Q., Lu Y., Yang M.X. Fingerprinting biodegradation of petroleum contamination in shallow groundwater and soil system using hydro-bio-geochemical markers and modeling support // *Water Air Soil Pollut.* 2011. V. 220. P. 253–263.
30. Jakobsen R., Postma D. Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Romo, Denmark // *Gechim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 137–151.
31. Kirk M.F., Roden E.E., Crossy L.J., Brearly A.J., Splide M.N. Experimental analysis of arsenic precipitation during microbial sulfate and iron reduction in modal aquifer sediment reactors // *Gechim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 2538–2555.
32. Lovley D.R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // *Microbiol. Rev.* 1991. V. 55. № 2. P. 259–287.
33. Lovley D.R. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments // *FEMS Microbiol. Rev.* 1997. V. 20. P. 305–313.
34. 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.
35. Lovley D.R., Lonergan D.J. Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and para-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15 // *Appl. Environ. Microbiol.* 1990. V. 56. P. 1858–1864.
36. Lovley D.R., Woodward J.C., Chapelle F.H. Stimulation anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands // *Nature*. 1994. V. 370. P. 128–131.
37. Neal A.L., Techkarjanaruk S., Dohnalkova A., McCreedy D., Peyton B.M., Gessey G.G. Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. P. 223–235.
38. Roden E.E. Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction. *Environ. Science Technol.* 2003. V. 37. P. 1319–1324.
39. 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.
40. Roden E.E., Zachara J.M. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 1618–1628.
41. Rooney-Varga J.N., Anderson R.T., Fraga J.L., Ringelberg D., Lovley D.R. Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in a petroleum-contaminated aquifer // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. P. 3056–3063.
42. Satapanajaru T., Shea P.J., Comfort S.D., Roh Y. Green rust and iron oxide formation influences metolachlor dechloration during iron treatment // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 5219–5227.
43. Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., von Gunten U., Wehrli B. The challenge of micropollutants in aquatic systems // *Science*. 2006. V. 313. P. 1072–1077.
44. 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.
45. Tobler N.B., Hofstetter T.B., Straub K.L., Fontana D., Schwarzenbach R.P. Iron-mediated microbial oxidation and abiotic reduction of organic contaminants under anoxic conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 7765–7772.
46. Urrutia M.M., Roden E.E., Fredrickson J.K., Zachara J.M. Microbial and geochemical controls on syntetic Fe(III) oxide reduction by *Shewanella alga* strain BrY // *Geomicrobiol J.* 1998. V. 15. P. 269–291.
47. Urrutia M.M., Roden R.E., Zachara J.M. Influence of aqueous and solid-phase Fe-complexants on microbial reduction of crystalline Fe(III) oxides // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 4022–4028.
48. Web E.K., Anderson M.P. Simulation of preferential flow in three-dimensional, heterogeneous conductivity fields with realistic internal architecture // *Water Resources Res.* 1996. V. 32. P. 533–545.
49. Zachara J.M., Fredrickson J.K., Li S.M., Kennedy D.W., Smith S.C., Gassman P.L. Bacterial reduction of crystalline Fe³⁺ oxides in single phase suspensions and subsurface materials // *Am. Miner.* 1998. V. 83. P. 1426–1443.
50. Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Gassman P.L., Dohnalkova A., Fredrickson J.K., Anderson T. Biogeochemical transformation of Fe minerals in petroleum-contaminated aquifer // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 1791–1805.