

---

# ECOLOGICAL SOIL SCIENCE

---

---



V. A. Nikorych<sup>1</sup>✉  
W. Szymański<sup>2</sup>

Cand. Sci. (Biol.), Assoc. Prof.  
Cand. Sci. (Geogr.), Adjunct

UDK 631.48

---

<sup>1</sup>*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
Kotsubinsky Str., 2, 58012, Chernivtsi, Ukraine*  
<sup>2</sup>*Jagiellonian University,  
Gronostajowa Str., 7, 30-387, Kraków, Poland*

---

## Fe-Mn PEDOFEATURES IN SOILS AND THEIR GEOCHEMICAL ROLE (analytical review)

**Abstract.** Based on the analysis of literature data, the genesis, distribution, morphology, composition and properties of Fe-Mn pedofeatures (mainly nodules and concretions), taking into account their unique geochemical role, review of general scientific information was done.

Terminology and classification problems concerning pedofeatures of this type were shown. The need for difference of concepts between 'nodules' and 'concretion' was highlighted. The morphological and physical properties of Fe-Mn pedofeatures (shape, color, size, and consistence), depending on soil conditions, were discussed. Additionally, mineralogical composition of Fe-Mn pedofeatures including determination of mineral prevalence were shown. The role of nodules and concretions in accumulation of macro- and microelements was analyzed.

The possibility of using the enrichment factor (EF), which is calculated as the ratio of elements in pedofeatures to the elements in corresponding soil material for evaluation their geochemical role was studied. The possible manner and mechanisms of accumulation of elements in the discussed Fe-Mn pedofeatures were shown. Moreover, the possibility of the Fe-Mn pedofeatures to accumulation of heavy metals was discussed. The possibility allows us to consider them as the main natural material that is able to control the dynamics of pollutants in the soil environment.

**Key words:** *Fe-Mn pedofeatures, nodules, concretions, ortsteins.*

УДК 631.48

В. А. Никорич<sup>1</sup>  
В. Шыманський<sup>2</sup>

канд. биол. наук, доц.  
канд. геогр. наук, доц.

<sup>1</sup>*Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, 58012, г. Черновцы, Украина,  
тел.: +38037-258-47-40, e-mail: v.nikorych@chnu.edu.ua*

<sup>2</sup>*Ягеллонский университет, ул. Гроностаюва, 7, 30387, г. Краков, Польша*

## Fe-Mn НОВООБРАЗОВАНИЯ В ПОЧВАХ И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ (аналитический обзор)

На основе анализа литературных данных проведена оценка общих научных сведений о генезисе, распространении, морфологии, составе и свойствах Fe-Mn новообразований (в первую очередь, нодулей и конкреций) учитывая их уникальную геохимическую роль.

---

✉ Corresponding author. Tel.: +38037-258-47-40. E-mail: v.nikorych@chnu.edu.ua

DOI: 10.15421/031411

108

ISSN 1726-1112. Ecology and noospherology. 2014. Vol. 25, no. 1–2

Озвучена термінологічна і класифікаційна проблема, касательно новообразований такого типа. Показана целесообразность дифференциации понятий: «нодуль», «конкреция». Проанализированы морфологические свойства Fe-Mn новообразований, в частности форма, цвет, размер и консистенция, в зависимости от условий формирования. Проведен анализ научных сведений по минералогическому составу Fe-Mn новообразований и определены минералы, которые чаще диагностируются.

Проанализирована роль нодулей и конкреций в депонировании макро- и микроэлементов. Изучена возможность использования коэффициента обогащения (коэффициент накопления, enrichment factor (EF)), который рассчитывается как отношение содержания химического элемента в новообразовании к его концентрации в почве вокруг новообразования, для оценки их геохимической роли. Проанализированы возможные пути попадания микроэлементов в конкреционные новообразования и некоторые механизмы этого процесса. Определена возможность аккумуляции тяжелых металлов Fe-Mn новообразованиями, что позволяет рассматривать их как основной природный материал, который способен контролировать динамику поллютантов в почвенной системе.

**Ключевые слова:** Fe-Mn новообразования, нодули, конкреции, орштейны.

УДК 631.48

**В. А. Нікорич<sup>1</sup>**

канд. біол. наук, доц.

**В. Шиманський<sup>2</sup>**

канд. геогр. наук, доц.

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,

вул. Коцюбинського, 2, 58012, м. Чернівці, Україна,

тел.: +38037-258-47-40, e-mail: v.nikorych@chnu.edu.ua

<sup>2</sup>Ягеллонський університет, вул. Гроностайова, 7, 30387, м. Краків, Польща

### **Fe-Mn НОВОУТВОРЕННЯ В ҐРУНТАХ ТА ЇХ ГЕОХІМІЧНА РОЛЬ (аналітичний огляд)**

На основі аналізу літературних даних проведена оцінка загальних наукових відомостей про генезис, розповсюдження, морфологію, склад та властивості Fe-Mn новоутворень (в першу чергу, нодулів та конкрецій) з огляду на їх унікальну геохімічну роль.

Озвучена термінологічна та класифікаційна проблема, щодо новоутворень такого типу. Показана доцільність диференціації понять: «нодуль», «конкреція». Проаналізовані морфологічні властивості Fe-Mn новоутворень, зокрема форма, забарвлення, розмір і консистенція, залежно від умов формування. Проведений аналіз наукових відомостей щодо мінералогічного складу Fe-Mn новоутворень та визначені мінерали, які в них найчастіше діагностуються.

Проаналізована роль нодулів та конкрецій у депонуванні макро- та мікроелементів. Вивчена можливість використання коефіцієнту збагачення (коефіцієнт накопичення, enrichment factor (EF)), який розраховується, як відношення вмісту хімічного елемента у новоутворенні до його концентрації в ґрунті навколо новоутворення, для оцінки їх геохімічної ролі. Проаналізовані можливі шляхи потрапляння мікроелементів в конкреційні новоутворення та деякі механізми цього процесу. Визначена можливість акумуляції важких металів Fe-Mn новоутвореннями, що дозволяє розглядати їх як основний природний матеріал, який здатний контролювати динаміку поллютантів у ґрунтовій системі.

**Ключові слова:** Fe-Mn новоутворення, нодулі, конкреції, орштейни.

З моменту свого відкриття у морських відкладах, під час наукової експедиції HMS Challenger, ферум-манганові конкреційні новоутворення були вивчені в широкому діапазоні природних геохімічних систем: в океанах (Koschinsky, Halbach, 1995; Banerjee et al., 1999), озерах (Schwertmann et al., 1987; Belzile et al., 2001), ріках (Halbach, 1976), гірських породах (Mackenzie, 2005) і ґрунтах (Schwertmann, Fanning, 1976; Rhoton et al., 1991; Zaidelman, Nikiforova, 2001; Vepraskas, 2004; Tan et al., 2006; Timofeeva, Golov, 2010 та ін.). Щодо ґрунтів, то ці новоутворення є досить розповсюдженим явищем, особливо в гумідних ландшафтах, і з огляду на свої особливості та унікальні функції цікаві багатьом ґрунтознавцям. Наявність природних сполук Fe і Mn у ґрунтах можна побачити за особливими концентраційними

новоутвореннями, що володіють різними розмірами та формою. Зокрема це нодулі, конкреції, кутани, патьоки, вицвіти та ін. (Latrille et al. 2001; Vepraskas, 2004; Manceau et al., 2007). Серед них особливе місце займають Fe-Mn конкреції та нодулі, завдяки акумуляції в них елементів змінної валентності, які можуть окиснюватися та концентруватися в ґрунтах, контролюючи розподіл і мобільність катіонів у системі (Childs 1975; Suarez, Langmuir 1976; Zaidelman, Nikiforova, 1998).

Цей огляд був складений з метою оцінки загальних наукових відомостей про генезис, розповсюдження, морфологію, склад та властивості Fe-Mn новоутворень (в першу чергу, нодулів та конкрецій) з огляду на їх унікальну геохімічну роль.

### **Історія питання та термінологічні проблеми**

На сьогоднішній день важко з'ясувати, хто з дослідників вперше звернув увагу на конкреційні новоутворення. Згадку про них можна знайти в роботах Докучаєва (Dokuchaev, 1949(1899)), який пояснював їх наявність гідрологією ґрунту та достатністю вологи, Сибірцева (Sibirtsev, 1951(1900)), що пов'язував їх присутність з підзолистим процесом, а також Сукачева (Sukachev, 1901), Морозова (Morozov, 1901), Ramana (1905), Захарова (Zakharov, 1911). Активний розвиток дослідження ферум-манганових конкреційних новоутворень в ґрунтах приурочений до 30-х років минулого століття. В цьому сенсі варто відмітити класичні роботи Wheeting (1936), Winters (1938) та Drosdoff і Nikiforoff (1940). У цей же період постала термінологічна та класифікаційна проблема, яка не вирішена і на сьогоднішній день.

У науковій літературі Fe-Mn новоутворення відомі під назвами «глобули», «септарії», «ферікріти» (Brewer, 1964; Singh, Gilkes, 1996; Matchavariani, 2005), «пательоки», «примазки», «ортзандри», «ортштейни» (Zaidelman et al., 1979; Dron, 2004; Zaidelman, Nikiforova, 2001; 2008; 2010), «конкреції», «нодулі» (King et al., 1990; White, Dixon, 1996; Kanev, Kazakov, 1999; Liu et al., 2002; Nikorych, Pol'chyna, 2003; D'Amore et al., 2004; Aide, 2005; Zaidelman, Nikiforova, 2001; 2008; 2010; Lindbo et al., 2010; Nikorych та ін., 2012; Szymański et al., 2012, 2014; Szymański, Skiba, 2012; Nikorych et al., 2013, 2014) тощо.

Використання відповідних термінів продиктоване неоднорідністю форм, хімічного складу та консистенції, особливостями генезису новоутворень, а подекуди і «принципом історизму», що сповідується в різних національних школах ґрунтознавства. Очевидно, що таке термінологічне різноманіття викликано відсутністю загальноприйнятої класифікації. На сьогодні, однією з найбільш повних та детальних, є класифікація новоутворень (охоплює і ферум-манганові), що запропонована Зайдельманом та Никифоровою (Zaidelman, Nikiforova, 2001). В ній, авторами виділяються класи (конкреційні та неконкреційні), типи (за хімічним складом), роди (за формою) та види (за морфологічними особливостями), зазначаючи основні умови формування. Vepraskas (2004) запропонував досить інформативну та логічну систематизацію новоутворень, як результату прояву окисно-відновних процесів.

Більшість Fe-Mn новоутворень ґрунту – це дискретні тверді тіла специфічного забарвлення, що формуються в результаті чергування окисно-відновних умов, внаслідок процесів редукції, транслокації та окиснення Fe і Mn (Zhang, Karathanasis 1997; Zaidelman, Nikiforova, 1997; Vepraskas, 1999, 2001; Gasparatos et al., 2005b; Chen et al., 2006; Zaidelman et al., 2009). Для їх означення найчастіше вживають терміни: *ортштейн*, *конкреція* та *нодуль*. У літературі прослідковується їх певна взаємозамінність. Зайдельман та Никифорова (Zaidelman, Nikiforova, 2001; 2010), даючи визначення ортштейнам, безпосередньо зазначають, що це Fe-Mn конкреційні новоутворення. Vepraskas (1999, 2001) відмічає, що терміни конкреція та нодуль можуть використовуватися як синоніми. Подібний висновок напрошується на основі визначень, наведених у термінологічних словниках та тематичних енциклопедіях (Soil and environmental science dictionary, 2001; Elsevier's dictionary of soil science..., 2006; Encyclopedia of Soil Science, 2008). Однак сучасні дослідження за допомогою

поляризаційної та скануючої електронної мікроскопії виявили, що в ґрунтах зустрічаються два чітко уособлені типи Fe-Mn новоутворень твердої консистенції:

– морфологічний елемент з відносно рівномірним насиченням оксидами Fe та Mn по всьому перерізу;

– морфологічний елемент, що має внутрішню структуру, відмінну за хімічним складом від добре виражених концентричних кілець акумуляції Fe та Mn.

З огляду на дефініції, які використовуються в геології при описі подібних новоутворень (Dictionary of Mining, Mineral, & Related Terms, 1996; Glossary of Geology, 2005), перший тип варто називати *нодулями* (від лат. слова «*nodus*» – вузлик), а другий – *конкреціями* (від лат. слів «*con*» – разом та «*crescere*» – рости), чітко розмежовуючи ці поняття. З таким трактуванням погоджуються Gasparatos (2007) та Hickey et al. (2008), які зауважують, що на відміну від нодулів, конкреції мають чітку внутрішню структуру з добре вираженими концентричними кільцями навколо ЕГЧ або морфологічного елементу. Автори підкреслюють, що ці дві редоксоморфічні особливості відображають різну специфіку педогенезу.

### Морфологічні властивості

Fe-Mn новоутворення володіють характерними морфологічними ознаками, що дозволяє бачити їх неозброєним оком та легко відрізнити від іншого ґрунтового матеріалу. Існує цілий спектр таких ознак: форма, забарвлення, розмір, консистенція. Всі вони залежать від генетичної природи ґрунту, материнської породи, кліматичних особливостей території та діяльності живих організмів.

Чіткі границі спостерігаються тільки у Fe-Mn новоутворень твердої консистенції, але їх геометрія різноманітна: сферична (Phillippe et al., 1972; Palumbo et al., 2001; Gasparatos et al., 2005b; Zaidelman, Nikiforova, 2010), овальна (Latrille et al., 2001; Zaidelman, Nikiforova, 2010), горіхувата (Childs, Leslie, 1977), трубчаста (Gaiffe, Kubler 1992), а також зустрічаються новоутворення неправильні форми (Ojanuga, Lee 1973; White, Dixon 1996). Їх розміри коливаються від кількох міліметрів (найчастіше 0,25 мм виступають нижньою розмірною межею) до кількох сантиметрів (переважно до 4 см). Деякі дослідники розмежовують новоутворення за величиною гранулометричних фракцій: в співрозмірностях піщаної від 0,5 до 2 мм (Rhoton et al., 1991; 1993) або гравелистої (>2 мм) (Zhang, Karathanasis, 1997; Gasparatos et al. 2004a). Zaidelman, Nikiforova (2010) визначають значно ширший діапазон: 0,5–25 мм.

Забарвлення нодулів та конкрецій також варіює в широкому діапазоні, хоча з чіткими закономірностями, детермінованими хімічним складом та окисно-відновними умовами. В ґрунтах з початковими стадіями оглеєння (без помітних морфохроматичних ознак) вони мають темно-сіре забарвлення і містять рівні або близькі абсолютні маси Fe і Mn. У неоглеєних ґрунтах дрібні темно-сірі конкреції складають до 50 % від всієї маси, в якій містяться і дрібні бурі ортштейни. З появою чітких морфохроматичних ознак оглеєння, в складі новоутворень переважають гідроксиди та оксиди Fe, що зумовлює буре та іржаво-буре забарвлення (Zaidelman, Nikiforova, 2010). Rhoton et al. (1993) зауважують, що Fe-Mn нодулі переважно бурих відтінків (7.5 YR). Liu et al. (2002), досліджуючи китайські альфісоли (Alfisols) спостерігали Fe-Mn нодулі червонувато-бурого кольору (2.5 YR 5/4). Pai et al. (2003a,b), вивчаючи гідроморфні ґрунти на Тайвані, визначили діапазон кольорової гами ферумвмісних нодулів від червонувато-жовтих до червонувато-бурих відтінків. Темно-сірих відтінків нодулі здобувають завдяки високій концентрації Mn (Rabenhorst, Parikh, 2000; Phillippe et al., 1972; Sanz et al., 1996; Zhang, Karathanasis, 1997; Ram et al., 2001).

Морфологія Fe-Mn нодулів та конкрецій варіює не тільки в ґрунтах різного генезису, а і в різних горизонтах одного ґрунту. Phillippe et al. (1972) відзначають, що в поверхневих горизонтах домінують сферичні Fe-Mn конкреції, а з глибиною їх поверхня стає нерегулярною, втрачаючи округлу форму. Schwertmann і Fanning (1976), досліджуючи меліоровані ґрунти східної Німеччини виявили на глибині закладки дрен

Fe-Mn конкреції з нерегулярною поверхнею, відносно ущільненої консистенції, з бурими (іржавими) натюками навколо «ядра» чорного кольору. У вищележачих горизонтах конкреції мали чорне забарвлення високу щільність і чітку сферичну форму. На форму і розміри ферумвмісних нодулів має значний вплив присутність та глибина залягання горизонту фраджіпен (fragipan), ущільненого шару ґрунту ілювіального походження, що виступає водоупором. Розмір нодулів зростає, а форма поступово змінюється від сферичної до горіхуватої над фраджіпеном (Lindbo et al., 2000). Подібну закономірність спостерігали і ми, досліджуючи альбелувісоли (Albeluvisols) українського та польського Передкарпаття (Szymański, Skiba, 2013; Nikorych et al., 2014). Зазначимо, що в самому фраджіпені формуються м'які нодули з нерівномірною поверхнею.

Оригінальні дані стосовно ультрамікробудови та хімічного складу Fe-Mn новоутворень дозволяє отримати використання скануючої електронної мікроскопії (SEM-EDS). Даний напрямок активно розвивається останні 40 років. Піонерні роботи з вивчення ферум-манганових конкрецій і нодулів з використанням SEM-EDS були присвячені саме з'ясуванню їх морфологічних особливостей на високих збільшеннях, а також встановленню якісного елементного складу (Cescas et al., 1970; Pawluk, Dumanski, 1973). Дещо пізніше цю технологію почали використовувати для оцінки розмірів, морфології, структури ґрунтових мінералів і їх взаємодію з ґрунтовим розчином (Sposito, Reginato, 1992). Останні дослідження охоплюють ідентифікацію катіонів конкретних мінералів, кількісний елементний аналіз і специфікацію катіонної структури Fe-Mn новоутворень (White, Dixon, 1996; Palumbo et al., 2001; Liu et al., 2002; Cornu et al., 2005; Gasparatos et al., 2005b; Gasparatos, 2007). Аналіз Fe-Mn новоутворень з використанням зазначеної технології дозволяє провести рентгенівське картування (X-ray mapping) просторового розподілу Fe, Si, Mn, Al та інших елементів, що дозволяє чітко візуалізувати різницю між нодулом та конкрецією (Palumbo et al., 2001; Liu et al., 2002; Gasparatos et al., 2004a, 2006; Gasparatos, 2007).

Концентрична внутрішня структура конкрецій вказує на імпульсний режим формування в умовах періодичної зміни вологих та сухих періодів (Zhang, Karathanasis, 1997; Gasparatos et al., 2005b). Динаміка окисно-відновного потенціалу ґрунту – головний чинник геохімічної поведінки Fe та Mn. Протягом вологого періоду з домінуванням відновних умов ці елементи переходять у рухомий стан, формують водно-дисперсне середовище і насичують різноманітні пустоти. При висиханні ґрунту і переважанні окисних умов, вони окиснюються і осідають на різноманітних морфологічних елементах, на стінках пор чи закупорюють їх. Поява у поровому просторі Оксигену – головна умова осадження. (Huang et al., 2008; Aide, 2005). Повторення таких циклів призводить до концентричності чи лускуватості у внутрішній структурі Fe-Mn конкрецій та їх сезонного росту (Manceau et al., 2003). Кожне кільце, ймовірно, є результатом осадження розчинних компонентів ґрунту, внаслідок оптимальних для процесу локальних хімічних умов, і стадією розвитку акреційного матеріалу.

Fe-Mn новоутворення добре діагностуються за допомогою мікроморфологічного аналізу. У шліфах, з використанням поляризаційного мікроскопу, чітко ідентифікуються нодули, конкреції та інші акумуляції цих елементів за кольоровою гамою, формою, контурами і внутрішньою структурою. Ці новоутворення відрізняються від іншої маси чіткими бурими, іржавими (якщо багато Fe) або чорними відтінками (при акумуляції Mn). Форма може свідчити про їх генезис та окисно-відновні умови, в яких вони формувалися. Наприклад, у горизонтах з тривалим насиченням водою переважають нодули з нерегулярною формою та дифузними контурами, а в горизонтах з перманентною зміною окисно-відновних умов – округлі та овальні з гострими контурами (Phillippe et al., 1972; Schwertmann, Fanning, 1976; Zhang, Karathanasis, 1997; Lindbo et al., 2000; Szymański, Skiba, 2013). Внутрішня структура, одночасно з контурами новоутворень, може свідчити про їх походження (Lindbo et al., 2010):

– інітне (матеріал в нодулах споріднений з оточуючим матеріалом, дифузні контури);

– ексітне (матеріал відрізняється від оточуючого, чіткі контури).

Зауважимо, що при мікроморфологічних описах рекомендовано вживати тільки термін «нодуль» (Bullock et al., 1985; Stoops, 2003; Lindbo et al., 2010).

### **Мінералогічний склад**

Мінералогічний склад ферум-манганових новоутворень, в основному, визначається літологічними особливостями та генезисом ґрунту. Аналіз тематичної літератури показав, що серед первинних мінералів у нодулях та конкреціях домінує кварц, польові шпати і слюди (Childs, 1975; Sidhu et al., 1977; Gaiffe, Kubler, 1992; Rhoton et al., 1993; Singh, Gilkes, 1996; White, Dixon, 1996; Sanz et al., 1996; Zhang, Karathanasis, 1997; Palumbo et al., 2001; Ram et al., 2001; Liu et al., 2002; Gasparatos et al., 2004a; Cornu et al., 2005; Aide, 2005; Gasparatos, 2007; Szymański et al., 2014). Більшість дослідників відзначають наявність у значній кількості вторинних мінералів, зокрема глинистих та оксидів Fe і Mn. Серед глинистих, найчастіше реєструвалась присутність каолініту (Gaiffe, Kubler, 1992; Singh, Gilkes, 1996; White, Dixon, 1996; Zhang, Karathanasis, 1997; Palumbo et al., 2001; Ram et al., 2001; Liu et al., 2002; Vidhana Arachchi et al., 2004; Cornu et al., 2005; Gasparatos, 2007) та іліту (Sidhu et al., 1977; Rhoton et al., 1993; Liu et al., 2002; Gasparatos et al., 2004a; Vidhana Arachchi et al., 2004; Gasparatos, 2007). Серед оксидів Fe найчастіше реєструвався гетит та ферігідрит, дещо рідше гематит та лепідокрокіт. Щодо останнього мінералу, то низка дослідників вважає, що присутність лепідокрокіту в новоутвореннях є свідченням ступеня оглеєності ґрунту. Чим вищий вміст, тим сильніше проявляється оглеєння (Fitzpatrick, 1988; Fitzpatrick et al., 1985; Schwertmann, Taylor, 1989). Оксиди Mn у новоутвореннях в основному представлені вернадитом (Sanz et al., 1996; Gasparatos, 2007), літіофоритом (Liu et al., 2002; Vidhana Arachchi et al., 2004) та бернеситом (Sanz et al., 1996; Vidhana Arachchi et al., 2004).

Мінералогічна подібність між новоутвореннями та оточуючою ґрунтовою матрицею є свідченням їх педогенетичного походження та інсінного формування внаслідок цементації ґрунтовим матеріалом оксидів Fe і Mn (Manceau et al., 2003; Gasparatos, 2007; Szymański et al., 2014). Fe-Mn оксиди в ґрунтових новоутвореннях концентруються в аморфних або слабо окристалізованих формах (Childs, 1975). В останніх дослідженнях показана можливість концентрування в новоутвореннях ферігідриту і гетиту або гематиту із певною кількістю заміщеного Al (Amarasiriwardena et al., 1988; Schwertmann, Cornell, 2000; Liu et al., 2002; Cornu et al., 2005). Gasparatos et al. (2004a), вивчаючи альфісолі Греції дійшли висновку, що Fe-Mn конкреції збагачені тільки термодинамічно нестійкими оксидами Fe. Асоціація слабкокристалічних форм гетиту і ферігідриту в конкреціях, що містять значну кількість цього елемента, є відображенням середовища, в якому  $Fe^{2+}$ , окиснюється в присутності факторів, що стримують або гальмують трансформацію слабкокристалічних оксидів у більш стабільні форми.

Встановлено, що оксиди Mn у дрібнозернистих фракціях погано реєструються за допомогою рентгеноструктурного аналізу, оскільки вони формують досить дифузні рефлекси (Potter, Rossman, 1979a,b; Rhoton et al., 1993; Zhang, Karathanasis, 1997; Cornu et al., 2005). Важко відрізнити оксиди цього елемента в ґрунтах і новоутвореннях, через їх низьку ступінь кристалічності. Цю проблему вдалося вирішити поєднавши дифрактометричні методи зі селективними процедурами розчинення. Це дало змогу ідентифікувати та охарактеризувати такі манган вмісні мінерали, як літіофорит та вернадит (Liu et al., 2002; Tokashiki et al., 1986; 2003; Vidhana Arachchi et al., 2004).

### **Геохімічна роль Fe-Mn новоутворень**

Оксиди та гідроксиди Fe і Mn у ґрунтах складають малу частку твердої фази, але завдяки високій сорбційній ємності, за їх допомогою можна контролювати

локалізацію, мобільність та доступність різних елементів (McKenzie, 1980, 1989; Contin et al., 2007; Manceau et al. 2007).

Дослідження геохімічної ролі Fe-Mn новоутворень розпочалося в середині 70-х років минулого століття (Childs, 1975) і отримало активний розвиток в останні 10–15 років (Ram et al. 2001; Cornu et al. 2005). Основна увага авторів прикута до головних хімічних елементів, які формують нодулі та конкреції (Fe, Mn, Si, Al) і значно менше до P, C, Ca, Mg, Na, Ti, Cu, Co, Ni, значення яких в педогенезі та живленні рослин детально вивчена. Вплив конкрецій на поведінку великої та важливої для біоти групи мікроелементів до теперішнього часу залишається мало вивченим. Відомості одиничні і фрагментарні. Специфіка таких робіт у тому, що для безпосереднього дослідження доступні вже сформовані конкреційні тіла з певним набором мікроелементів, тоді як умови і механізми закріплення елементів практично не розглядаються (Timofeeva, Golov, 2010).

Для з'ясування особливостей поведінки конкреційних новоутворень в ґрунтах, пропонується розраховувати коефіцієнт збагачення (коефіцієнт накопичення, enrichment factor (EF)), який розраховується, як відношення вмісту хімічного елемента у новоутворенні до його концентрації в ґрунті навколо новоутворення (Dawson et al., 1985; Gasparatos et al., 2004b, Tan et al., 2006). Дані багатьох дослідників (Childs, 1975; Zaidelman, Nikiforova, 1998; Palumbo et al., 2001; Tan et al., 2006; Szumański, Skiba, 2013) показують, що цей показник коливається в широких межах і залежить від елемента. Вміст Si та Al в нодулях та конкреціях є нижчим ніж в ґрунтовій матриці ( $EF < 1$ ). Аналогічна тенденція, а подекуди і тотальне виснаження, фіксується для земельних та лужноземельних металів. Натомість новоутворення помірно збагачені Fe, і активно акумулюють Mn, якого в конкреціях та нодулях у 30–60 раз більше, ніж у ґрунтовій масі довкола нодулів та конкрецій.

На думку Зайдельмана із співавторами, коефіцієнти накопичення Fe і Mn у конкреціях залежать від генезису ґрунтоутворюючих порід, а в межах катен – від ступеня заболоченості ґрунтів. У нодулях та конкреціях автоморфних ґрунтів краще акумулюється Mn. Наростання ступеня гідроморфності призводить до підсиленої акумуляції Fe. Найвищі абсолютні значення коефіцієнтів накопичення відмічається у ґрунтах, що утворились на двочленних відкладах. Це пов'язано з тим, що супіщаний субстрат, в якому формуються новоутворення є біднішим на Fe і Mn, в порівнянні з ґрунтами суглинкового та глинистого гранулометричного складу. Такі висновки були зроблені при дослідженні дерново-підзолистих ґрунтів на лесоподібних суглинках і стрічкових глинах (Zaidelman et al., 1979, 1982; Zaidelman, Nikiforova 1998).

Як вказує Аристовская (Aristovskaya, 1980), кількісні співвідношення між Fe і Mn в конкреціях залежать від видового складу мікрофлори, що бере участь у їх формуванні, а також від пануючого у відповідних умовах, фізіологічного механізму осадження цих елементів у мікробних клітинах.

Численні дослідження показали загальне збагачення новоутворень на макро- та мікроелементи (Childs, 1975; Burns, 1976; Schwertmann, Fanning, 1976; Sidhu et al., 1977; Dawson et al., 1985; Gasparatos et al., 2004b; Tan et al., 2005; 2006; Vodyanitskii, 2006; Timofeeva, Golov, 2007; Zaidelman, Nikiforova, 2010; Szumański, Skiba, 2013).

Childs і Leslie (1977) виявили високі концентрації Fe, Mn, Ti, Co, S, P, Mo, Cu, V в ґрунтах Нової Зеландії. Palumbo et al., (2001) зафіксували високі коефіцієнти збагачення ферум-манганових нодулів мікроелементами на Сицилії (Італія): Mn (296), Co (93), Ce (45), Pb (31), Ba (18), Ni (17), Cd (15) і Fe (2.6). Gasparatos (2007), аналізуючи нодулі в ґрунтах Греції робить висновок про їх середній рівень збагачення Ba, Co, Ni, Pb, Cr, Cu і Zn. Серед хімічних елементів, які активно накопичуються в новоутвореннях лугово-бурих та бурих ґрунтів Приморського краю Росії, Timofeeva і Golov (2007) відмічають Mn, Co, Pb та Ni. Посередній рівень акумуляції автори відводять Cr, Cu, Mo, прогнозуючи властивість незворотного депонування зазначених елементів у конкреціях.

Завдяки своїй питомій поверхні та високій щільності заряду, сполуки Fe та Mn сповільнюють транспорт неорганічних компонентів (в т.ч. і поллютантів) у ґрунтові та підґрунтові води (Stipp et al., 2002) і, чим в деякій мірі сприяють очищенню тонкодисперсної ґрунтової маси, наприклад від важких металів (Lombi et al., 2002; 2004). Здатність оксидів Fe та Mn зв'язувати метали, робить можливим використання конкреційних матеріалів для очищення ґрунтів, забруднених поллютантами (McKenzie, 1980; Mench et al., 1994; Puschenreiter et al., 2005).

Gasparatos et al. (2004b) показали, що Fe-Mn новоутворення здатні акумулювати з оточуючої ґрунтової маси значні кількості важких металів, особливо Pb і Cd. Згідно отриманих коефіцієнтів збагачення, авторами пропонується ряд, що характеризує метали за здатністю акумулюватись на заряджених поверхнях новоутворень:  $Pb > Cd > Mn > Co > Ni > Fe$ . McKenzie (1980), на основі експериментів з оксидами Mn виявив здатність адсорбувати Co, Ni і Pb в аналогічному порядку. Tan et al. (2006), досліджуючи Fe-Mn конкреції у дев'яти основних типах ґрунтів Китаю виявили високий рівень депонування в нодулях Pb, Cd, Ba і Co, помірну акумуляцію Ni та незначне накопичення Cu і Zn. Cornu et al. (2009), показали здатність новоутворень утримувати Pb, навіть в процесі часткового розчинення нодулів. Зайдельман і Никифорова (Zaidelman, Nikiforova, 2010) відмічають певну кореляцію між розмірами конкрецій та здатністю до акумуляції важких металів. Вони стверджують, що Pb та Cd краще накопичується в дрібних конкреціях.

Висока адсорбційна ємність ґрунтових Fe-Mn новоутворень по відношенню до токсичних металів дозволила ряду авторів розглядати їх як основний природний матеріал, що здатний контролювати динаміку поллютантів у ґрунтовій системі (Manceau et al., 2003; Gasparatos et al., 2005b; Timofeeva, Golov, 2007; Gasparatos, 2007; Vodyanitskii et al., 2009).

Timofeeva і Golov (2010) зазначають, що на даний час, умови та механізми поглинання хімічних елементів Fe-Mn новоутвореннями залишаються в більшій мірі гіпотетичними і потребують додаткової теоретичної аргументації. Найбільш вірогідні способи входження мікроелементів до складу новоутворень можна умовно розділити на 3 категорії:

- успадкування від морфологічних елементів, з яких утворилися нодулі;
- біогенна акумуляція в результаті мікробіологічної діяльності;
- ізоморфні заміщення та сорбція за рахунок фізико-хімічних взаємодій мінеральної частини новоутворень.

Мікроелементи можуть успадковуватися новоутвореннями в основному з первинних мінералів згідно ланцюга: гірська порода – материнська порода – ґрунт – конкреції. На нашу думку, концентрація «успадкованих» мікроелементів не може бути високою, з огляду на низький вміст в більшості материнських порід. Біогенний шлях можливий за рахунок функціонування хемотрофної мікрофлори, але на відміну, від концентрування Fe і Mn, мікроелементи здатні накопичуватися в нодулях як «побічний продукт функціонування». Найбільш вірогідним видається шлях ізоморфних заміщень та сорбційних взаємодій, коли елемент із зовнішнього середовища здатний заміщати інший елемент внаслідок обмінних процесів.

Розглядаючи можливості біогенної акумуляції, варто відмітити відмінності електричних зарядів клітинної поверхні та іонів металів. Заряд клітини визначається сумарним негативним зарядом молекул, що входять до її складу. За деякими даними, в ґрунтах серед водорозчинних форм мікроелементів значно більше аніонів і електронейтральних молекул, ніж катіонів (Dobrovolskii, 2004).

Timofeeva і Golov (2010) припускають, що накопичення мікроелементів в конкреціях відбувається одночасно з їх утворенням, а також і після їх формування. Але, в будь-якому випадку процес починається з надходження мікроелементів з ґрунтової маси у формі рухомих сполук. Перехід мікроелементів із зовнішніх сорбованих шарів до складу мінеральної фази конкрецій ініціюється наявністю



активних адсорбційних центрів на їх поверхні, де відбувається локальне підвищення концентрації мікроелементів. Між скупченням мікроелементів і тілом конкрецій відбувається матеріальний обмін, а як наслідок, перехід мікроелементів з поверхневого адсорбованого стану в стан внутрішньої ізоморфної домішки. Можливо, залучення атомів мікроелементів у внутрішню структуру конкрецій викликає появу вакантних місць для адсорбції та осадження нових порцій на зовнішній поверхні.

Підсумовуючи викладений матеріал, варто констатувати, що при досить високому рівні вивченості Fe-Mn новоутворень, існує ще чимало білих плям. Зокрема, відкритими залишаються термінологічна та класифікаційна проблема. Потребують подальшого вивчення кореляція морфологічних ознак, мінералогічного та хімічного складу, їх властивостей з педогенетичними процесами. Нез'ясованими залишаються шляхи потрапляння макро- та мікроелементів в конкреційні новоутворення, і особливо механізми цього процесу.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Aide, M., 2005.** Elemental composition of soil nodules from two alfisols on an alluvial terrace in Missouri. *Soil Sci* 170, 1022–1033.
- Amarasiriwardena, D. D., Bowen, L. H., Weed, S. B., 1988.** Characterization and quantification of aluminum-substituted hematite-goethite mixtures by X-ray diffraction, and infrared and Mössbauer spectroscopy *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1179–1186.
- Aristovskaya, T. V., 1980.** Mikrobiologiya protsessov pochvoobrazovaniya [Microbiology of soil formation processes]. Nauka, Leningrad (in Russian).
- Banerjee, R., Roy, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, S., Miura, H., 1999.** Petrogenesis of ferromanganese nodules from east of the Chagos Archipelago, Central Indian Basin, Indian Ocean. *Mar Geol* 157, 145–158.
- Belzile, N., Chen, Y. W., Grenier, M., 2001.** Freshwater metallic concretions from an acidic lake characterized by X-ray energy dispersive spectrometry. *Can J Anal Sci Spectrom* 46, 145–151.
- Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T., Babel, U., 1985.** Handbook of soil thin section description. *Wayne Research Publications*, Wolverhampton.
- Brewer, R., 1964.** Fabric and mineral analysis of soils. Wiley, New York.
- Brümmer, G. W., Gerth J., Herms U (1986)** Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z Pfl anzenernähr Bodenkd* 149, 382–398.
- Burns, R. G., 1976.** The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soil, and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 40, 95–102.
- Cescas, M. P., Tyner, E. H., Harmer, R. S., 1970.** Ferromanganiferous soil concretions: a scanning electron microscope study of their microscope structures. *Soil Sci Soc Am Proc* 34, 641–644.
- Chen, Z., Kim, K. W., Zhu, Y. G., McLaren, R., Liu, F., He, J. Z., 2006.** Adsorption (As III, V) and oxidation (As III) of arsenic by pedogenic Fe-Mn nodules. *Geoderma* 136, 566–572.
- Childs, C. W., 1975.** Composition of iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Geoderma* 13, 141–152.
- Childs, C. W., Leslie, D. M., 1977.** Interelement relationships in iron-manganese concretions from a catenary sequence of yellow-grey earth soils in loess. *Soil Sci* 123, 369–376.
- Contin, M., Mondini, C., Leita, L., De Nobili, M., 2007.** Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles. *Geoderma* 140, 164–175.
- Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S., LeForestier, L., 2005.** Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* 125, 11–24.
- Cornu, S., Cattle, J. A., Samouëlian, A., Laveuf, C., Guilherme, L. R. G., Albéric, P., 2009.** Impact of redox cycles on manganese, iron, cobalt, and lead in nodules. *Soil Sci Soc Am J* 73, 1231–1241.
- D'Amore, D. V., Stewart, S. R., Huddleston, J. H., 2004.** Saturation, reduction and the formation of iron-manganese concretions in the Jackson-Frazier wetland, Oregon. *Soil Sci Soc Am J* 68, 1012–1022.
- Dawson, B. S. W., Ferguson, J. E., Campbell, A. S., Cutler, E. J. B., 1985.** Distribution of elements in some Fe-Mn nodules and an iron-pan in some gley soils of New Zealand. *Geoderma* 35, 127–143.
- Dictionary of Mining, Mineral, & Related Terms, 1996.** Compiled and edited by the Staff of the U.S. Bureau of Mines. Second Edition. U.S. Department of the Interior.

- Dobrovol'skii, V. V., 2004.** Rol organicheskogo veschestva pochv v migratsii tyazhelykh metallov [The Role of Soil Organic Matter in the Migration of Heavy Metals]. *Priroda*, 7, 35–39 (in Russian).
- Dokuchaev, V. V., 1949 (1899).** O zonalnosti v mineralnom tsarstve [About zonality in the mineral kingdom]. Moscow, 3, 310–316 (in Russian).
- Dron', Yu. S., 2004.** Gruntovyy hidromorfizm ta joho ocinka: monohrafiya [Soils gidromorfism and its valuation: Monograph]. Knygy-XXI, Chernivtsi (in Ukraine).
- Drosdoff, M., Nikiforoff, C. C., 1940.** Iron – manganese concretions in Dayton soils. *Soil Sci* 49, 333–345.
- Encyclopedia of soil science** edited by Ward Chesworth (2008). Dordrecht, Netherlands: Springer, 902 p.
- Elsevier's dictionary of soil science: in English (with definitions) in French, German and Spanish / A. Canarache, I. Vintila, I. Munteanu, 2006.** Amsterdam; Boston: Elsevier.
- Fitzpatrick, R. W., 1988.** Iron compounds as indicators of pedogenic processes: examples from southern hemisphere In: J. W. Stucki (Ed.) et al., *Iron in Soils and Clay Minerals*, D. Reidel Publ., Dordrecht, The Netherlands, 351–396.
- Fitzpatrick, R. W., Taylor, R. M., Schwertmann, U., Childs, C. W., 1985.** Occurrence and properties of lepidocrocite in some soils of New Zealand, South Africa and Australia *Aust. J. Soil Res.*, 23, 543–567.
- Gaiffe, M., Kubler, B., 1992.** Relationships between mineral composition and relative ages of iron nodules in Jurassic soil sequences. *Geoderma* 52, 343–350.
- Gasparatos, D., 2007.** Genesis of Fe – Mn concretions and nodules in alfisols of thessaly. PhD thesis, Agricultural University of Athens, Athens, Greece.
- Gasparatos, D., Haidouti, C., Tarenidis, D., 2004a.** Characterization of iron oxides in Fe-rich concretions from an imperfectly drained Greek soil: a study by selective-dissolution techniques and X-ray diffraction. *Arch Agron Soil Sci* 50, 485–493.
- Gasparatos, D., Haidouti, C., Tarenidis, D., Tsagalidis, A., 2004b.** Enrichment factors of heavy metals in iron – manganese concretions from imperfectly drained soils. *Bull Geol Soc Greece*, vol XXXVI. In: Proceedings of the 10th international congress, Thessaloniki, April 2004, 158–163.
- Gasparatos, D., Haidouti, C., Adrinopoulos, F., Areta, O., 2005a.** Chemical speciation and bioavailability of Cu, Zn and Pb in soils from the National Garden of Athens, Greece. In: Proceedings of the 9th international conference on environmental science and technology, Rhodes island, 1–3 Sep 2005, vol A, 438–444.
- Gasparatos, D., Tarenidis, D., Haidouti, C., Oikonomou, G., 2005b.** Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules: environmental implications. *Environ Chem Lett* 2, 175–178.
- Glossary of Geology, 2005.** Edited by Klaus K.E. Neuendorf, James P. Mehl, Jr., and Julia A. Jackson (5th ed.). Alexandria, Virginia, American Geological Institute.
- Halbach, P., 1976.** Mineralogical and geochemical investigations of Finnish lakes ore. *Bull Geol Soc Finland* 48, 33–42.
- Hickey, P. J., McDaniel, P. A., Strawn, D. G., 2008.** Characterization of iron – manganese cemented redoximorphic aggregates on Wetland soils contaminated with mine wastes. *J Environ Qual* 37, 2375–2385.
- Huang, L., Hong, J., Tan, W., Hu, H., Liu, F., Wang, M., 2008.** Characteristics of micromorphology and element distribution of iron – manganese cutans in typical soils of subtropical China. *Geoderma* 146, 40–47.
- Ingri, J., Pontér, Ch., 1987.** Rare earth abundance patterns in ferromanganese concretions from the Gulf of Bothnia and the Barents Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(1), 155–161.
- Kanev, V. V., Kazakov, V. G., 1999.** Nodules as a reservoir of mobile elements in podzolic soils. *Eurasian Soil Sci* 32, 308–317.
- King, H. B., Torrance, J. K., Bowen, L. H., Wang, C., 1990.** Iron concretions in a typical dystrochrept in Taiwan. *Soil Sci Soc Am J* 54, 462–468.
- Koschinsky, A., Halbach, P., 1995.** Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates. *Geochim Cosmochim Acta* 59, 5113–5132.
- Latrille, C., Elsass, F., van Oort, F., Denaix, L., 2001.** Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). *Geoderma* 100, 127–146.
- Lindbo, D. L., Rhoton, F. E., Hundnall, W. H., Smeck, N. E., Bigham, J. M., Tyler, D. D., 2000.** Fragipan degradation and nodule formation in Glossic Fragiudalfs of the Lower Mississippi River Valley. *Soil Sci Soc Am J* 64, 1713–1722.
- Lindbo, D. L., Stolt, M. H., Vepraskas, M. J., 2010.** Redoximorphic features in: Stoops G, Marcelino V, Mees F. Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths. Elsevier, 129–147.

- Liu, F., Colombo, C., Adamo, P., He, J. Z., Violante, A., 2002.** Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese alfisol. *Soil Sci Soc Am J* 66, 661–670.
- Lombi, E., Zhao, F. J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S.P., 2002.** In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environ Pollut* 118, 435–443.
- Lombi, E., Hamon, R. E., Wieshammer, G., McLaughlin, M. J., McGrath, S. P., 2004.** Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper and arsenic-contaminated soil. *J Environ Qual* 33, 902–910.
- Mackenzie, F., 2005.** Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. Amsterdam ; San Diego, CA : Elsevier.
- Manceau, A., Tamura, N., Celestre, R. S., MacDowell, A. A., Geoffroy, N., Sposito, G., Padmore, H. A., 2003.** Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin. *Environ Sci Technol* 37, 75–80.
- Manceau, A., Lanson, M., Geoffroy, N., 2007.** Natural speciation of Ni, Zn Ba and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim Cosmochim Acta* 71, 95–128.
- Matchavariani, L. G., 2005.** Morphogenetic typification of concretions in subtropical podzolic soils of Georgia. *Eurasian Soil Sci*, 38, 1161–1172.
- McKenzie, R. M., 1980.** The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust J Soil Res* 18, 61–73.
- McKenzie, R. M., 1989.** Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon JB, Weed SB (eds) *Minerals in soil environments*, 2nd edn, SSSA Book Series. 1. SSSA, Madison, 439–465.
- Mench, M. J., Didier, V. L., Loffler, M., Gomez, A., Masson, P., 1994.** A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *J Environ Qual* 23, 58–63.
- Morozov, G. F., 1901.** K voprosu o vlazhnosti lesnoy pochvyi. Hrenovskiy bor. Slozhnyie formy lesa [On the forest soil moisture. Khrenovsky fores. Complex forms of forest]. *Pochvovedenie*, 1, 35–59 (in Russian).
- Nikorych, V. A., Pol'chyna, S. M., 2003.** Osoblyvosti konkreiyutvorenniya v gruntah Peredkarpattya [Features of concretion formations in the Precarpathians soils]. *Gruntoznavsntvo*, 4 (1-2), 73–77 (in Ukraine).
- Nikorych, V., Pol'chyna, S., Skiba, S., Szymanski, W., 2012.** Morfohenetychni osoblyvosti Al'belyvisolej (Albeluvisols) Peredkarpattya Ukrayiny ta Pol'shhi [Morphogenetic features of Albeluvisols of Ukrainian and Polish Precarpathians]. *Biological systems*, 4 (1), Chernivtsi National University, Chernivtsi, 65–71 (in Ukraine).
- Nikorych, V., Pol'chyna, S., Szymanski, W., Skiba, S., 2013.** Variaciyi morfohenetychnykh osoblyvostej buruvato-pidzolyistyh gruntiv (Albeluvisols) Peredkarpattya zalezchno vid typu bioheocenozu [Variations of the morphogenetic features of the Precarpathian's brownish-podzolic soils (Albeluvisols) depending on the biogeocenosis type]. *Ecology and Noospherology*. 24 (3-4), 24–41 (in Ukraine).
- Nikorych, V., Szymaniński, W., Polchyna, S., Skiba, M., 2014.** Genesis and evolution of the fragipan in Albeluvisols in the Precarpathians in Ukraine. *Catena*, 119, 154–165.
- Ojanuga, A. G., Lee, G. B., 1973.** Characteristics, distribution, and genesis of nodules and concretions in soils of the southwestern upland of Nigeria. *Soil Sci*, 116, 282–291.
- Pai, C. W., Wang, M. K., Zhuang, S. Y., King, H. B., Hwong, J-L., Hu, H. T., 2003a.** Characterisation of iron nodules in a Ultisol of Central Taiwan. *Aust J Soil Res*, 41, 37–46.
- Pai, C. W., Wang, M. K., Chiang, H. C., King, H. B., Hwong, J-L., Hu, H. T., 2003b.** Formation of iron nodules in a Hapludult of central Taiwan. *Can J Soil Sci*, 83, 167–172.
- Palumbo, B., Bellanca, A., Neri, R., Roc, M. J., 2001.** Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils. *Italy Chem Geol*, 173, 257–269.
- Pawluk, S., Dumanski, J., 1973.** Ferruginous concretions in a poorly drained soil of Alberta. *Soil Sci Soc Am Proc*, 37, 124–127.
- Phillippe, W. R., Blevins, R. L., Barnhisel, R. I., Bailey, H. H., 1972.** Distribution of concretions from selected soils of the inner bluegrass region of Kentucky. *Soil Sci Soc Am Proc*, 36, 171–173.
- Potter, R. M., Rossman, G. R., 1979a.** Mineralogy of manganese dendrites and coatings. *Am. Mineral.*, 64, 1219–1226.
- Potter, R. M., Rossman, G. R., 1979b.** The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, 64, 1199–1218.
- Puschenreiter, M., Horak, O., Friesl, W., Hartl, W., 2005.** Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain – a review. *Plant Soil Environ*, 51, 1–11.
- Rabenhorst, M. C., Parikh, S., 2000.** Propensity of soils to develop redoximorphic color changes. *Soil Sci Soc Am J*, 64, 1904–1910.

- Ram, H., Singh, R. P., Prasad, J., 2001.** Chemical and mineralogical composition of Fe-Mn concretions and calcretes occurring in sodic soils of Eastern Uttar Pradesh. *India Aust J Soil Res*, 39, 641–648.
- Raman, E., 1905.** *Bodenkunde*. – Berlin, Springer.
- Rhoton, F. E., Meyer, L. D., Mcchesney, D. S., 1991.** Depth-of-erosion assessment using iron-manganese nodule concentrations in surface horizons. *Soil Sci*, 152, 389–394.
- Rhoton, F. E., Bigham, J. M., Schulze, D. G., 1993.** Properties of iron-manganese nodules from a sequence of eroded fragipan soils. *Soil Sci Soc Am J*, 57, 1386–1392.
- Sanz, A., Garcia-Gonzalez, M. T., Vizcayno, C., Rodriguez, R., 1996.** Iron-manganese nodules in a semi-arid environment. *Aust J Soil Res*, 34, 623–634.
- Schwertmann, U., Fanning, D. S., 1976.** Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in loess in Bavaria. *Soil Sci Soc Am J*, 40, 731–738.
- Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E., 1987.** Properties of iron oxides in two Finnish lakes in relation to the environment of their formation. *Clay Clay Miner*, 35, 297–304.
- Schwertmann, U., Cornell, R. M., 2000.** *Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization (Second, completely revised and extended edition)* Wiley-Vch, Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto.
- Schwertmann, U., Taylor, R. M., 1989.** Iron oxides, in: J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments*, SSSA Book Ser. 1, SSSA, Madison, WI, USA, 379–438.
- Sibirteev, N. M., 1951(1900).** *Pochvovedenie. Izbr. soch. [Soil Science Fav. Works]*, 1 (in Russian).
- Sidhu, P. S., Sehagal, J. L., Sinha, M. K., Randhawa, N. S., 1977.** Composition and mineralogy of ironmanganese concretions from some soils of the Indo-Gangetic Plain in northwestern India. *Geoderma*, 18, 241–249.
- Singh, B., Gilkes, R.J., 1996.** Nature and properties of iron rich glauconites and mottles from southwest Australian soils. *Geoderma* 71, 95–120.
- Soil and environmental science dictionary / edited by E. G. Gregorich, L. W. Turchenek, M. R. Carter, D. A. Angers (2001)** CRC PRESS. Boca Raton London New York Washington, D.C.
- Sposito, G., Reginato, R. J., 1992.** Opportunities in basic soil science research. *Soil Science Society of America*, Madison.
- Stipp, S. L. S., Hansen, M., Kristensen, R., Hochella, M. F. Jr., Bennedsen, L., Dideriksen, K., Balic-Zunic, T., Leonard, D., Mathieu, H.-J., 2002.** Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chem Geol*, 190, 321–337.
- Stoops, G., 2003.** *Guidelines for Analysis and Description of Soil and Regolith Thin Section*. Soil Sci. Soc. Am., INC., Madison, WI.
- Suarez, D. L., Langmuir, D., 1976.** Heavy metal in a Pennsylvania soil. *Geochim Cosmochim Acta*, 40, 589–598.
- Sukachev, V. N., 1903.** Neskolko nablyudeny nad ortshetynovymi obrazovaniyami na yuge Rossii [Several observations on ortstein formations in southern Russia]. *Pochvovedenie*, 5 (2), 213–220 (in Russian).
- Szymański, W., Skiba, S., Nikorych, V., Polchyna, S., 2012.** Gleby płowe (Luvisols) pogórza i przedgórze karpackiego z obszaru Polski i Ukrainy // *Roczniki Bieszczadzkie* (20), 268–280 (in Poland).
- Szymański, W., Skiba, M., 2013.** Distribution, morphology, and chemical composition of Fe–Mn nodules in Albelvisols of the Carpathian Foothills, Poland. *Pedosphere*, 23(4), 445–454.
- Szymański, W., Skiba, M., Blachowski, A., 2014.** Mineralogy of Fe–Mn nodules in Albelvisols in the Carpathian Foothills, Poland. *Geoderma*, 217–218, 102–110.
- Tan, W. F., Liu, F., Feng, X., Huang, Q., Li, X., 2005.** Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe–Mn nodules from Chinese soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 600–605.
- Tan, W. F., Liu, F., Li, Y. H., Hu, Y. O., Huang, Q. Y., 2006.** Elemental composition and geochemical characteristics of iron-manganese nodules in main soils of China, *Pedosphere* 16, 72–81.
- Timofeeva, Y. O., Golov, V. I., 2007.** Sorption of heavy metals by iron – manganic nodules in soils of Primorskii Gregion. *Eurasian Soil Sci* 40, 1308–1315.
- Timofeeva, Y. O., Golov, V. I., 2010.** Accumulation of Microelements in Iron Nodules in Concretions in Soils: A Review. *Eurasian Soil Sci*, 43 (4), 434–440.
- Tokashiki, Y., Dixon, J. B., Golden, D. C., 1986.** Manganese oxide analysis in soils by combined X-ray diffraction and selective dissolution methods. *Soil Sci Soc Am J* 50, 1079–1084.
- Tokashiki, Y., Hentona, T., Shimo, M., Vidhana Arachchi, L. P., 2003.** Improvement of the successive selective dissolution procedure for the separation of birnessite, lithiophorite and goethite in soil manganese nodules. *Soil Sci Soc Am J* 67, 837–843.

- Vepraskas, M. J., 1999.** Redoximorphic features for identifying aquic conditions. North Carolina Agric Res Serv Tech Bull 301. North Carolina State University, Raleigh.
- Vepraskas, M. J., 2001.** Morphological features of seasonally reduced soils. In: Richardson JL, Vepraskas MJ (eds) Wetland soils: genesis, hydrology, landscapes and classification. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Vepraskas, M. J., 2004.** Redoximorphic features for identifying aquic conditions. Technical Bulletin 301, North Carolina Agricultural Research Service, Raleigh, NC, USA, 34.
- Vidhana Arachchi, L. P., Tokashiki, Y., Baba, S., 2004.** Mineralogical characteristics and micromorphological observations of brittle/soft Fe/Mn concretions from Okinawan soils. *Clay Clay Miner* 52, 462–472.
- Vodyanitskii, Y. N., 2006.** The composition of Fe-Mn nodules as determined by synchrotron X-ray analysis (review of publications). *Eurasian Soil Sci*, 39, 147–156.
- Vodyanitskii, Y. N., Vasilev, A. A., Vlasov, M. N., Korovushkin, A. V., 2009.** The role of iron compounds in fixing heavy metals and arsenic in alluvial and soddy-podzolic soils in the Perm area *Eurasian Soil Sci* 42, 738–749.
- Wheeting, L. C., 1936.** Shot soils of western Washington State. *Soil Sci* 41, 35–45.
- White, G. N., Dixon, J. B., 1996.** Iron and manganese distribution in nodules from a Young Texas Vertisol. *Soil Sci Soc Am J* 60, 1254–1262.
- Winters, E., 1938.** Ferromanganiferous concretions from podzolic soils. *Soil Sci*, 46, 35–45.
- Zaidelman, F. R., Nikiforova, A. S., Sanzharov, A. I., 1979.** Kutanyi i ortshteynyi neogleennyih i ogleennyih pochv na karbonatnoy morene i ih diagnosticheskoe znachenie [Cutans and ortsteins notgleyed and gleyed soils on the carbonate moraine and their diagnostic value]. *Pochvovedenie*, 1, 20–28 (in Russian).
- Zaidelman, F. R., Sanzharov, A. I., Polonskaya, L. I., 1982.** Kutanyi i ortshteynyi dernovo-podzolistyih neogleennyih i ogleennyih pochv na lentochnyih glinah i ih diagnosticheskoe znachenie [Cutans and ortsteins sod-podzolic notgleyed and gleyed soils on the ribbon clays and their diagnostic value]. *Pochvovedenie*, 11, 17–25 (in Russian).
- Zaidelman, F. R., Nikiforova, A. S., 1997.** On some general regularities of the formation and changes in properties of Mn-Fe concretions in soils of humid landscapes. *Arch Agron Soil Sci*, 41, 367–382.
- Zaidelman, F. R., Nikiforova, A. S., 1998.** Manganese-iron concretions in soils and their change under the effect of gleyification on parent materials of different genesis. *Eurasian Soil Sci*, 31, 817–825.
- Zaidelman, F. R., Nikiforova, A. S., 2001.** Genezis i diagnosticheskoe znachenie novoobrazovaniy pochv lesnoy i lesostepnoy zon [Genesis and diagnostic meaning of soil neof ormations of forest and forest-steppe zones]. Moscow University Press (in Russian).
- Zaidelman, F. R., Nikiforova, A. S., 2008.** Klassifikatsiya, svoystva i informatsionnoe znachenie margantsevo-zhelezistyih novoobrazovaniy // Pamyat pochv. Pochva kak pamyat biosferno-geosferno-antroposfernyih vzaimodeystviy [Classification, properties and informative meaning manganese-iron neof ormations: in Soil Memory. Soil as a memory of Biosphere-Geosphere-Aantroposphere interactions]. Moscow. URSS, 314–351 (in Russian).
- Zaidelman, F. R., Nikiforova, A. S., Stepantsova, L. V., Safronov, S. B., Krasin, V. N., 2009.** Manganese, iron, and phosphorus in nodules of Chernozem-like soils on the Northern Tambov Plain and their importance for the diagnostics of gley intensity. *Eurasian Soil Sci*, 42, 477–487.
- Zaidelman, F. R., Nikiforova, A. S., 2010.** Ortshteynyi – margantsevo-zhelezistyie konkretionnyie novoobrazovaniya (itogi issledovaniy) [Ferromanganese concretionary neof ormations: A review]. *Pochvovedenie*, 3, 270–281 (in Russian).
- Zakharov, S. A., 1911.** K voprosu o znachenii mikro- i makrorel'efa v podzolistoy oblasti [On the question of the significance of micro-and macro-relief in the podzolic area]. *Pochvovedenie*, 1, 49–72 (in Russian).
- Zhang, M., Karathanasis, A. D., 1997.** Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky alfisols with perched water tables. *Clay Clay Miner*, 45, 428–439.

*Стаття надійшла в редакцію: 10.03.2014*

*Рекомендує до друку: д-р біол. наук, проф. Н. А. Білова*