

## ОБМЕН СОЕДИНЕНИЯМИ Mn МЕЖДУ ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ И ВОДОЙ 1. ПОТОК Mn ИЗ ВОДЫ НА ДНО

© 2013 г. М. В. Мартынова

*Институт водных проблем РАН*

*119333 Москва, ул. Губкина, 3*

*E-mail: mvlamart@mtu-net.ru*

Поступила в редакцию 21.12.2011 г.

Рассмотрены механизмы формирования потока Mn в форме взвесей из воды в донные отложения водоемов. Приведены данные, характеризующие концентрацию Mn во взвешенном веществе, особенности его трансформации, размер Mn-содержащих взвесей. Обобщены сведения о величине потоков Mn из воды на дно водоемов и контролирующих их процессах.

*Ключевые слова:* трансформация соединений марганца, обмен в системе вода–донные отложения, размер взвеси.

DOI: 10.7868/S0321059613060084

Круговорот соединений Mn в водных экосистемах — один из ключевых элементов круговорота вещества и энергии. Оксигидраты Mn — важнейшие переносчики электронов — вовлекают в круговорот минеральные и органические соединения других элементов. Поэтому цикл Mn, в том числе в системе вода–донные отложения (ДО), тесно сопряжен с циклами множества других макро- и микроэлементов, для понимания которых он должен быть хорошо изучен. В настоящее время он изучен весьма слабо.

Исследование обмена Mn в системе вода–ДО подразумевает оценку плотности потоков Mn-содержащих взвешенных частиц на дно и растворенного Mn со дна в воду. Большинство опубликованных по этой теме работ касается изучения морских и океанических отложений, данные по которым автор частично использовал в обзоре. Последнее обобщение, посвященное циклу Mn в водных экосистемах, выполнено В. Дэвисоном в 1990-е гг. [21], однако обмен Mn в системе вода–ДО в нем не рассматривается. Предлагаемый обзор отчасти восполняет указанный пробел.

В этом обзоре не обсуждаются методы исследования и оценка потоков Mn, образующихся при взмучивании отложений. Известно, что взвесь получают путем фильтрования проб воды через мембранные фильтры с разным диаметром пор. Плотность потока взвесей на дно обычно оценивают с помощью ловушек (седиментомеров), раз-

мещаемых на разном расстоянии от дна, нередко — в наиболее глубокой части водоема.

Обзор разделен на две части. В первой представленной части обобщен материал по Mn взвесей, во второй (следующей) — по потоку Mn из ДО в воду. Цель обзора — систематизация сведений о механизмах формирования и плотностях потоков Mn между водой и ДО.

### УСЛОВИЯ И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВЗВЕСИ Mn

Формы миграции Mn в текучих поверхностных водах — взвеси, коллоидные оксигидраты и сорбированные соединения Mn. Существенное значение имеют органические вещества и комплексы с неорганическими лигандами.

В поступающем на дно взвешенном веществе Mn присутствует преимущественно в форме окислов (оксигидратов), а в озерах с жесткой водой (карбонатных) — еще и в карбонатах. Эти соединения попадают в водоем с водосбора (аллохтонные формы) или формируются в водной массе (автохтонные или аутигенные формы). Поскольку Mn намного более подвижен, чем другой редокс-активный металл — Fe, то его основная часть во взвесьях заключена в аутигенных формах.

Образование аутигенных взвешенных форм Mn определяется редокс-процессами в воде, в результате которых его растворенные формы вбли-

зи редокс-границы легко преобразуются в оксигидраты, формирующие коллоидные и взвешенные образования. Основные параметры, определяющие реакцию окисления, — концентрация растворенного кислорода, величина pH и температура. Натурные исследования на Можайском водохранилище позволили получить связи между содержанием форм Mn в придонной воде водохранилища и значениями этих параметров [10].

В природных условиях большинство редокс-процессов осуществляется при участии микроорганизмов, присутствующих в воде в виде одиночных клеток либо колоний, заселяющих твердый субстрат. Около 60% всех бактерий поверхностных вод ассоциированы со взвесями [30]. Образование в планктоне водоемов взвесей, состоящих из Mn-окисляющих бактерий, описано неоднократно. В оз. Красном (Пуннус-Ярви) найдена прямая зависимость между численностью железобактерий и содержанием взвешенного марганца ( $Mn_{взв}$ ) в воде [3]. Mn-отлагающие бактерии в форме взвесей наблюдались также в воде Учинского [13] и Воронежского [2] водохранилищ. Значения pH 6–8 характеризуют развитие Mn-отлагающих микроорганизмов. Основной из них — *Metallogenium* — микоплазма-подобный организм, который может развиваться, только паразитируя на других организмах. Покрываясь пленкой оксидов Mn, отлагающейся в слизистом чехле, он может существовать в различных почвах и водоемах. Окисление Mn для него не является энергетической функцией. Намного менее интенсивное, чем у *Metallogenium*, окисление Mn возможно в чистых культурах *Leptothrix* (*Sphaerolutilus*) *dicsofora* [4].

В эвтрофном оз. Земпах (Швейцария) средний полупериод жизни Mn(II) в течение летней стагнации (1.4 сут) находился внутри типичного для бактериального окисления диапазона. Максимум летних скоростей окисления Mn(II) составлял 2.8 моль  $m^{-2}$  сут<sup>-1</sup>. Продукты бактериального окисления были представлены вернадитом и аморфным оксидом Mn(IV) [50]. В [46] показано, что формирование взвешенного Mn с участием бактерий происходит через образование промежуточного продукта в виде Mn(III). При этом вернадит ( $\delta MnO_2$ ) — начальный продукт окисления Mn(II), который со временем преобразуется в кристаллический бернессит. В гиполимнионе оз. Иствейт Уотер (Англия) полное окисление растворенного Mn [ $Mn_{раств}$ ] происходит за 10 сут. (Для сравнения: растворенное Fe(II) окисляется здесь за 5 ч [43].)

В окислении Mn выделяют, помимо биологического окисления, термостабильный химический процесс. Химическое окисление Mn(II) происходит только при pH > 8.5 в аэробных условиях. Оно идет довольно медленно. Наблюдения, выполненные в оз. Мендота (США), свидетельствуют о том, что время, необходимое для окисления 25% Mn(II) при pH 8.5, составляет ~7 сут [49]. В аэробных условиях димиктических озер гумидной зоны с pH < 7 химическое окисление не является значимым процессом в цикле Mn.

В субанаэробных и анаэробных условиях гиполимниальных и придонных вод значительная часть оксидов Mn взвеси не достигает дна, так как происходит их редукция. Этот процесс нередко становится доминирующим источником  $Mn_{раств}$  в воде. Так, в гиполимнионе оз. Иствейт-Уотер растворяется 80–90% Mn в его потоке на дно в форме взвесей [21]. Сходная картина наблюдается в озерах Самавич (США) [17], Красное (или Пуннус-Ярви, Россия) [12] и других водоемах. В подавляющем большинстве случаев восстановление окислов Mn происходит при участии бактерий.

Сравнительно недавно обнаружено, что восстановление (растворение)  $MnO_2$  может идти не только в анаэробных, но и в аэробных условиях водоема. Mn-редуцирующие бактерии рода *Carnobacterium* (ранее неизвестный вид) восстанавливают Mn(IV) в аэробных условиях подо льдом антарктического оз. Ванда [18]. В окисных условиях  $Mn_{раств}$  обнаружен в изолятах воды из оз. Мендота (США). Здесь также были найдены Mn-редуцирующие бактерии, относящиеся к роду *Carnobacterium* [53]. По-видимому, в водоемах умеренной зоны эти бактерии также способны восстанавливать окислы Mn в аэробных условиях.

Кинетика осаждения  $Mn_{раств}$  была исследована в модельных растворах, приготовленных на основе воды из трех природных водоемов Карелии (Россия). Процесс осаждения включал в себя фазы медленного (“лаг-фаза”) и быстрого изменения концентрации Mn(II). “Быстрая” стадия осаждения Mn протекала в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка. Скорость осаждения Mn определялась цветностью и щелочностью воды и возрастала с их увеличением (рис. 1). Причина этого — в ускорении окисления Mn(II) с ростом pH и в адсорбции  $MnO_2$  на поверхности оседающих гумусовых частиц. Константы скорости осаждения Mn (от 0.005 до 0.220 сут<sup>-1</sup>) указывают на его сравнительно медленное окисление. В конце опыта (через 40 сут) весь Mn в осадке и взвеси находился в форме  $MnO_2$  [11].

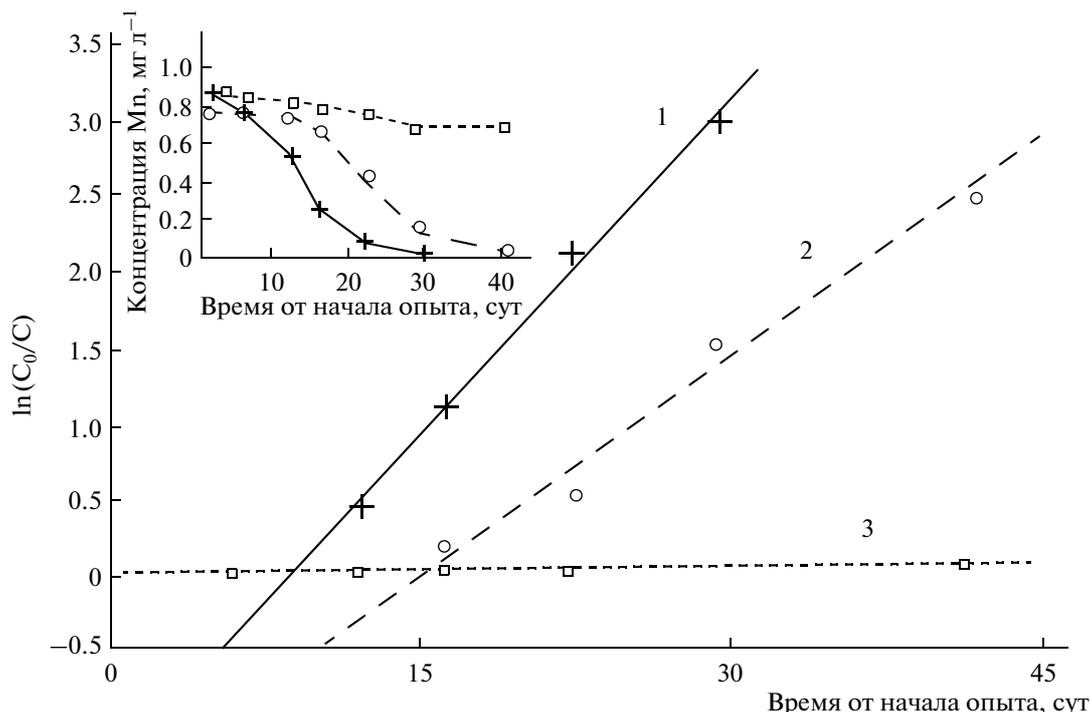


Рис. 1. Осаждение Mn в трех модельных растворах, полученных на основе природной воды с различной цветностью (1 – 340, 2 – 240, 3 – 16 град. Pt-Co шкалы) [11].

Экспериментально показано, что поверхности взвесей ускоряют реакцию окисления Mn(II). Монтмориллонит, каолинит, гётит и взвешенное и растворенное органическое вещество катализируют скорость окисления Mn(II) (в порядке ее увеличения) следующим образом:  $\alpha\text{-FeOOH}$  > > взвешенные частицы осои *Suregus esculentus* > > монтмориллонит > каолинит [49].

Скорости и химического, и биологического окисления Mn(II) гораздо меньше, чем скорость его адсорбции. Поэтому первичный механизм удаления Mn(II) из вод озер – адсорбция его на взвешах, а последующие – бактериально опосредованное окисление и осаждение. Основные адсорбирующие поверхности взвесей, помимо коллоидов, – оксиды (оксигидраты) Mn (и Fe), глины,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , органическое вещество [35].

Адсорбирующая способность оксидов Mn определяется размером и характером их поверхности. Для относительно слабо окристаллизованного  $\delta\text{-MnO}_2$  величина поверхности составляет  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , для  $\gamma\text{-MnO}_2$  с более упорядоченной структурой –  $150 \text{ м}^2/\text{г}$  [42]. Механизмы сорбции Mn на его двуокиси могут быть разными – от поверхностной адсорбции до хемосорбции. При pH 8 один моль  $\text{MnO}_2$  сорбирует один моль  $\text{Mn}^{2+}$  [31]. Глины существуют в водных системах только

как субстрат, покрытый окислами металлов или органическим веществом. Количество Mn(II), сорбированного на глинах, убывает по мере роста значений pH [29].

В карбонатных озерах (с жесткой водой, из которой выпадают карбонаты), например оз. Грайфензее (Швейцария), к механизмам образования  $\text{Mn}_{\text{взв}}$ , помимо адсорбции на коллоидном веществе и окисления, относится выпадение Mn из воды в виде родохрозита. Родохрозит ( $\text{MnCO}_3$ ) формируется в щелочной анаэробной среде. Скорость его выпадения возрастает с увеличением парциального давления  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) и убывает с ростом концентрации фульвово́й кислоты. Фульвовая кислота ингибирует выпадение родохрозита. Причины увеличения выпадения  $\text{MnCO}_3$  – рост отрицательного поверхностного заряда и увеличение активности  $\text{MnHCO}_3^+$  [37]. Однако главный фактор, регулирующий содержание Mn(II) в воде этого озера, – скорость коагуляции коллоидных оксидов Mn [26].

Коагуляция оксидов Mn происходит при pH 7.5–8.5. Среди коллоидных минералов известны манганит  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , пиролюзит  $\text{MnO}_2$ , вернадит  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , псиломеланы – окислы и соли марганцевых кислот, вады – смеси двуокиси Mn с другими окислами. Коллоидный кремнезем

придает устойчивость коллоидной двуокиси Mn [5]. В диапазоне pH 5–11, характерном для природных вод, коллоидный водный диоксид Mn имеет отрицательный поверхностный заряд [41]. В случае очень низкого pH (<3.5, для  $\delta\text{MnO}_2 < 2.5$ ) на поверхности диоксида Mn связываются преимущественно  $\text{H}^+$ -ионы и коллоидный  $\text{MnO}_2$  несет чисто положительный поверхностный заряд. Заряд становится отрицательным, если pH возрастает в результате увеличения отношения  $\text{OH}^-$ -связи к  $\text{H}^+$ -связи [39].

Нередко главным процессом мобилизации Mn во взвеси становится “цветение” водоема (летом > осенью > весной > зимой). В ходе утилизации Mn водорослями соотношение его растворенной и взвешенной форм в воде меняется [15].

### ФОРМЫ ВЫПАДЕНИЯ И РАЗМЕР ВЗВЕСЕЙ Mn

Взвешенные в воде продукты окисления Mn имеют разные формы и состав, которые еще редко исследуются. В первом приближении в природных водах можно выделить детритные и недетритные фазы, богатые Mn. Превалирование той или другой фазы зависит от сезона года.

В р. Каликс (Швеция) Mn взвешенных детритных частиц преобладал в мае в период наводнения. С середины июня до начала августа ведущей стала недетритная фаза, представленная оксигидратами Mn. Увеличение содержания во взвеси этой фазы коррелировало с ростом температуры, pH и увеличением концентрации взвешенных веществ биогенного происхождения [42]. В оз. Красном, где почти весь взвешенный Mn состоял из оруденелых чехлов микроорганизмов, максимальное содержание взвешенного Mn отмечается в начале циркуляции водных масс озера [12].

Меромиктическое оз. Нордбитъернед (южная Норвегия) характеризуется образованием почти исключительно недетритных взвешенных частиц. В воде этого озера оксигидраты Mn преобладают в аэробных условиях, карбонаты или фосфаты – в анаэробных [32]. Недетритные взвеси в оз. Земпах (Швейцария) находятся в форме оксидов Mn, которые идентифицированы как  $\text{H}^+$ -бернессит с множеством вакансий для катионной сорбции [25].

Работы, посвященные исследованию размеров и формы Mn-взвесей, единичны. В трех пресноводных озерах Англии  $\text{Mn}_{\text{взв}}$  был обнаружен в четырех пробах, где он был связан с частицами диаметром 1.1–10 мкм [36]. В олиготрофном оз. Ростернмир массовый медианный диаметр частиц,

где концентрировался  $\text{Mn}_{\text{взв}}$ , составлял 4.5 мкм при диапазоне 2–10 мкм (рис. 2а) (пробы были отобраны с глубины 11.5 м). В олиготрофно-мезотрофном оз. Уиндермир, где гиполимнион также был оксигенизирован до дна, основная часть  $\text{Mn}_{\text{взв}}$  была приурочена к частицам взвеси с массовым медианным диаметром 6.0 мкм (86% >0.1 мкм; рис. 2б). В эвтрофном оз. Иствейт Уотер, гиполимнион которого был сезонно анаэробным, массовый медианный диаметр взвеси, где находился Mn, составлял 6.4 мкм на глубине 4 м и 1.1 мкм – на глубине 8 м (рис. 2в, 2г). С ростом продуктивности озера размер взвесей, содержащих Mn, в аэробных условиях возрастал. В анаэробных условиях продуктивного озера он уменьшился (растворение оксидов Mn) до минимальных размеров, зафиксированных в данном исследовании.

В воде двух швейцарских озер размеры Mn-содержащих взвесей были или близки к таковым в английских озерах, или значительно больше их. В эпилимнионе оз. Цюрих размер взвесей был около 8 мкм. В поверхностных водах оз. Земпах наблюдалось бимодальное распределение частиц. Фракции в 20–30 мкм были обусловлены бактериальными колониями, тогда как большой пул неживых частиц в 5 мкм состоял из высокостабилизированных органических макромолекул. Повышенная скорость коагуляции взвесей была обусловлена относительно низкой концентрацией гумусовых субстанций, стабилизирующих коллоиды (оба озера – карбонатные) [51].

Среди оксидов Mn, входящих в состав взвеси, обычно преобладают частицы сферической и игольчатой (нитчатой) морфологии (рис. 3а, 3б). Аморфные овальные образования и их агрегаты идентифицированы как вернадит, образующийся с участием бактерий (рис. 3а). Экстремально тонкие иглы – толщиной в несколько Å и длиной 100–500 Å (рис. 3б), полученные в эксперименте с природными водами оз. Грайфензее (pH – 8.79, концентрация  $\text{Mn}^{2+}$  – 274.5 мкг/л), длившемся свыше 200 сут, идентифицированы (методом рентгеновской дифракции) как  $\gamma$ -MnOОН (манганит, моноклиальная модификация). Кристаллы  $\gamma$ -MnOОН в природных условиях водоемов не обнаруживаются, так как очень малы в сравнении с господствующими размерами взвеси [44]. Эти кристаллы легко агрегируются.

Агрегация кристаллов может быть обусловлена: а) броуновской диффузией, которая пропорциональна квадрату числа частиц, она наиболее эффективна для частиц малого размера, с уменьшением размера частиц количество взвеси увеличивается; б) седиментационной дифференциации

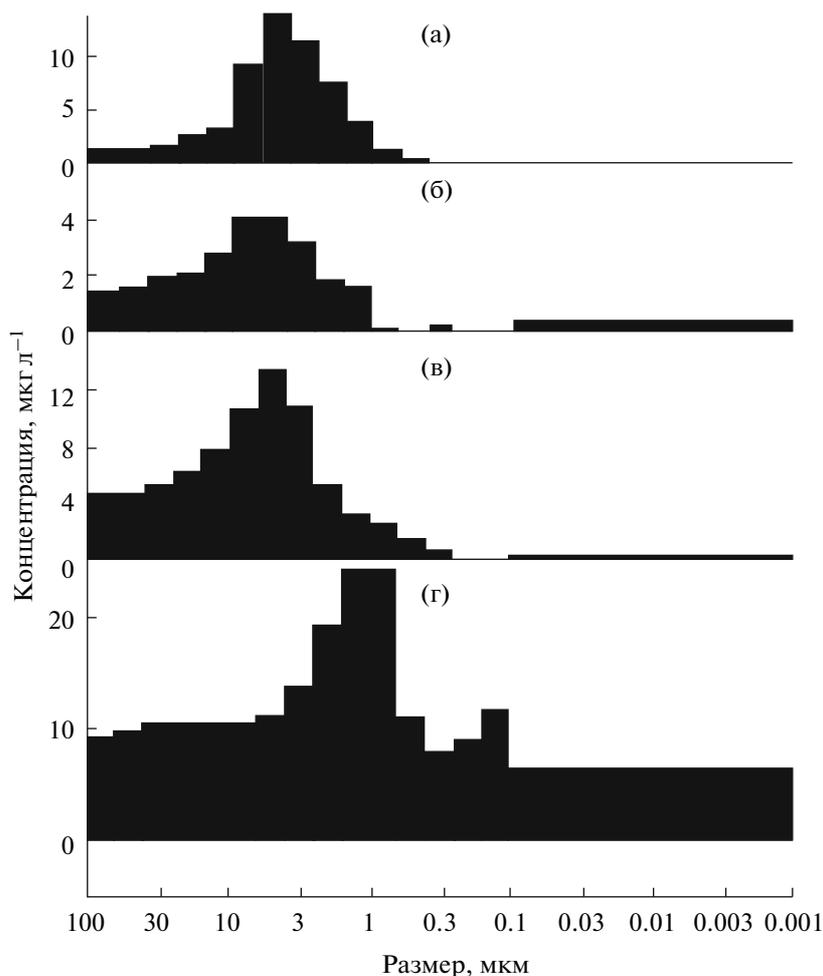


Рис. 2. Размерное распределение взвесей Mn в озерах (Англия): а – Ростернмер, б – Уиндермер, в – Иствейт Уотер на глубине 4 м, г – Иствейт Уотер на глубине 8 м [36].

ей и жидкостным сдвигом, зависящими от диаметра частиц в кубе, с увеличением размера частиц агрегация, обусловленная этими процессами, возрастает.

Область минимальных скоростей агрегации приходится на размер  $\sim 1$  мкм. В гетерогенной смеси продолжительность жизни малых частиц значительно уменьшается. Большие частицы оказывают решающее влияние на агрегацию меньших частиц. В случае отсутствия крупных частиц суспензия малых частиц ( $< 0.1$  мкм) в течение нескольких дней остается стабильной, не агрегируясь [36].

В последние годы размеры Mn-содержащих частиц определяются все более совершенными методами. Результаты фракционирования коллоидных частиц в воде р. Луары (Франция) с помощью сочетания методов масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой, трансмиссионной электронной микроскопии и энергодиспер-

сионной рентгеновской спектроскопии позволили заключить, что Mn – один из важных коллоидных компонентов фракции  $0.01\text{--}0.45$  мкм, в которой он представлен оксигидратами, размер которых  $< 0.20$  мкм, и комплексами с гумусовыми веществами размером  $< 0.01$  мкм [16].

#### КОНЦЕНТРАЦИЯ Mn ВО ВЗВЕСИ

Наиболее высокая концентрация Mn во взвеси приурочена к пелитовой фракции и меняется во времени [9]. Абсолютная концентрация  $Mn_{\text{взв}}$  в воде р. Волги у г. Ржева составляла  $> 400$  мкг/л при относительной концентрации 2% в апреле, 0.2–0.8% в мае, и 0.8–1.2% в июне [6]. Близкая по величине абсолютная концентрация Mn выявлена во взвеси нижнего участка р. Дон – в среднем 110 мкг/л [9]. Содержание  $Mn_{\text{взв}}$  в р. Северная Двина колебалось в диапазоне 983–4054 мкг/(г взвеси) или 0.09–0.4% общего содержания взвеси. Увеличе-

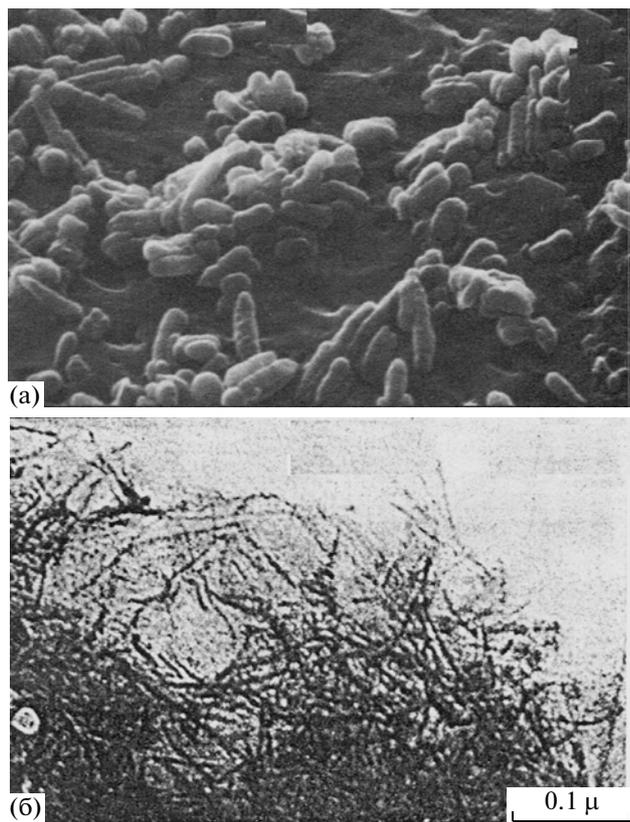


Рис. 3. Mn-содержащие взвеси озерных вод: а – вермулит, образующийся с участием бактерий [24]; б – моноклиальный манганит [44].

ние доли биогенных компонентов в составе взвеси в августе сопровождалось обогащением ее Mn [14].

В воде озер концентрация  $Mn_{взв}$  заметно меньше, чем в реках. В то же время озерные взвеси нередко более обогащены Mn, чем речные. В оз. Иствейт Уотер максимальная концентрация  $Mn_{взв}$  была отмечена в июле–августе на глубине термоклина 6–7 м и составила 1.3 мкМ (70 мкг/л). В придонной воде максимум  $Mn_{взв}$  наблюдался в июне–июле и составил 0.2 мкМ (10 мкг/л). Основным процессом, влиявшим на содержание  $Mn_{взв}$ , был адвективный и диффузионный транспорт Mn из нижележащих слоев воды [43].

В оз. Вашингтон (США) взвесь глубоководной его части (глубины 40–60 м) содержит 8% Mn [20]. В оз. Иствейт Уотер доля  $Mn_{взв}$  в общей концентрации Mn в воде была <15% [43]. Во взвеси Женевского оз. относительная концентрация Mn достигала 60% ( $6 \times 10^5$  мкг г<sup>-1</sup>) [34]. В оз. Тельбин (Украина) взвеси поверхностных вод содержали 34–86% Mn, придонных – 5.5–65% [8]. В закисленном (рН придонной воды 5.6) оз. Датс (США)

Mn взвесей составлял <6% общей его концентрации в воде. Ацидификация вод озера привела к убыли доли Mn, сорбированного на взвешенном веществе (с 84% при рН 7.0 до 1% при рН 5.1) [52].

В придонной воде Ванбахского водохранилища (Германия) концентрация  $Mn_{взв}$  достигала ~36% его общего содержания (5 мг л<sup>-1</sup>). При концентрации  $O_2$ , равной 4–5 мг л<sup>-1</sup>, гидроокись Mn медленно выпадала из воды, хотя растворенный Mn(II) присутствовал в воде и при более высоких концентрациях  $O_2$  [33]. Относительное содержание  $Mn_{взв}$  в воде Запорожского водохранилища (Украина) было близким к таковому в воде Ванбахского водохранилища и в среднем не превышало 35% при колебаниях 11.3–45.3%. Концентрация взвеси находилась в диапазоне 2.3–38.8 мг л<sup>-1</sup> (средняя – 11.0 мг л<sup>-1</sup>) [7]. Среднее относительное содержание Mn во взвесах поверхностных вод Каневского водохранилища (Украина) составляло 39.5% (31–56%), в придонных – 18.8% (5.4–29.2%) [8].

В придонной воде Можайского водохранилища в 1970-е гг. содержание  $Mn_{взв}$  почти в течение всего года не превышало долей мг л<sup>-1</sup>. Лишь в декабре после полного ноябрьского перемешивания воды отмечены локальные повышения содержания  $Mn_{взв}$  до >1 мг л<sup>-1</sup>. Относительная концентрация  $Mn_{взв}$  в слоях воды 30–40 и 50–60 см от дна достигала соответственно 42 и 53% общей концентрации Mn. Эти колебания происходили на фоне высоких концентраций  $O_2$ , составлявших 5.9–6.9 мг л<sup>-1</sup> (44–51% насыщения), изменения которых не согласовались с изменениями содержания  $Mn_{взв}$  [10].

В [8, 31] указывается на то, что большая часть Mn (~75% его общего содержания) присутствует в водоемах в растворенной форме (Mn(II)), хотя, например, в оз. Оклахома (США)  $Mn_{раств}$  составляет лишь 28% общей концентрации Mn [19].

В морской воде взвесь быстро коагулирует, поэтому в воде рек, впадающих в зал. Нараганзет, содержание  $Mn_{взв}$  (2.4–115 мкг кг<sup>-1</sup>) меньше, чем в воде самого залива (32–465 мкг кг<sup>-1</sup>). Между концентрацией в воде общего Mn и соленостью эстуария получена обратная связь [27]. В зал. Св. Лаврентия концентрация  $Mn_{взв}$  в воде на глубине 5–55 м колебалась в пределах 6.4–7.4 мкг л<sup>-1</sup>, составляя 25–39% содержания общего Mn. С уменьшением расстояния от дна залива относительное содержание  $Mn_{взв}$  убывало [45]. В зал. Орхус (Дания) максимально высокие концентрации  $Mn_{взв}$  (240 мкМ, или 13.2 мг л<sup>-1</sup>) были

Скорости седиментации (аккумуляции) соединений Mn на дне озер

Озера	Глубина озера, м		Глубина станции наблюдений, м	Седиментация (аккумуляция) Mn, мг м <sup>-2</sup> сут <sup>-1</sup>	Литературный источник
	средняя	максимальная			
Ладожское	100	252			[47]
зал. Хакалати			20.0	74.9	
зал. Импиляти			20.0	21.8	
Уиндермир (Англия)	4.5	15.0	—	14–643, среднее 145.2	[28]
Иствейт Уотер (Англия)	6.4	15.5	—	*1.2–3.0	[23]
Грайфензее (Швейцария)	19.0	32.6	—	10–15	[26]
Бальдегерзее	—	—	—	4–53	[51]
Женевское (Швейцария)	153	310(330)	305	18–133	[34]
Нордбитьернет (Норвегия)	9.9	23.0	—	8–21	[32]
Датс (США)	—	—	6.0	0.2	[52]
	—	—	14.0	0.3	
Фуками-Ике (Япония)	—	7.7	—	(0.64)	[54]

\* Выражено в г/м<sup>2</sup>год.

измерены в апреле при весеннем цветении диатомовых водорослей в слое 0.5–1.0 см от поверхности [47]. Повышенное содержание Mn<sub>взв</sub> в воде пресноводного Учинского водохранилища также было обусловлено цветением диатомовых, в питании которых Mn играет существенную роль [1].

### ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА Mn НА ДНО

На примере Боденского оз. выделено два пути притока Mn в ДО: гидромеханический и редоксхимический. Гидромеханический путь — седиментация тонких взвесей, наиболее обогащенных Mn (источник — обломочный материал в Альпах), в центральной части озера; редоксхимический путь: редуцированное растворение MnO<sub>2</sub> в гиполитионе — перемещение Mn(II) в верхние слои воды — последующее окисление и выпадение как Mn(IV) [41]. В Бискайском зал. у берегов Франции основная часть оксидов Mn образуется редоксхимическим путем — окислением растворенного Mn(II), диффундирующего в воду из отложений [38]. Большая часть цикла Mn в системе вода—ДО здесь замкнута: поток на дно — аккумуляция и растворение в отложениях — возвращение в придонную воду — окисление в воде — поток на дно. Подобная ситуация наблюдается и в пресноводных бассейнах (оз. Нордбитьернет, Норвегия [32]). Изучение цикла Mn на 19 станциях прол. Лонг Айленд (США) показало, что важность цикла MnO<sub>2</sub> как редокс-посредника значительно варьирует как во времени (летом > осенью > весной > зимой), так и в пространстве — как функция

биогенного рециклинга, потока C<sub>орг</sub> и концентрации O<sub>2</sub> в вышележащей воде. В некоторых случаях важность содержания во взвесах MnO<sub>2</sub> как оксиданта больше, чем важность потока растворенного O<sub>2</sub> в ДО [15].

На двух станциях, глубиной 20 м каждая, на расстоянии 2–3 м от поверхности воды и в 2 м от дна исследована седиментация Mn<sub>взв</sub> в северо-восточной части Ладожского оз. (заливы Импиляти и Хакалати). Максимальные скорости седиментации — 4.20 и 3.36 г м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup> в зал. Импиляти и Хакалати соответственно, что в пересчете на Mn — соответственно 74.9 и 21.8 мг м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup> (таблица). Содержание Mn во взвесах зал. Импиляти увеличивается с ростом глубины, в зал. Хакалати — убывает. В результате содержание Mn в отложениях зал. Импиляти в 3.6 раза больше, чем в отложениях зал. Хакалати [48]. Причина этого в [48] не рассматривается.

В Женевском оз. при концентрации O<sub>2</sub> 4.5–5 мг л<sup>-1</sup> (на максимальной глубине зера — 305 м) значения седиментационного потока Mn<sub>взв</sub> составляют 32–133 мг м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup>. При более высокой концентрации O<sub>2</sub>, составляющей 8.5–11.3 мг л<sup>-1</sup>, на глубинах озера 100–200 м значения потока Mn<sub>взв</sub> на дно несколько меньше и составляют 30–100 мг м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup>. В диапазоне глубин 280–300 м взвешенное вещество сильно обогащено Mn и содержит колонии Metallogenium, которые опосредуют выпадение Mn из раствора. Ключевую роль в распределении и активности Metallogenium играет концентрация растворенного O<sub>2</sub>. Оптималь-

ная величина  $O_2$  для бактериальной фиксации Mn составляет  $\sim 1 \text{ мг л}^{-1}$ . Поэтому выпадение Mn из раствора в субокисных условиях происходит интенсивнее, чем в окисных. Потоки Mn из воды в ДО и из ДО в воду в этом озере сбалансированы [34]. В оз. Иствейт Уотер окислы Mn летом восстанавливаются в анаэробном гипополимнионе и взвешенные формы Mn не достигают ДО. Годовая скорость аккумуляции Mn, равная  $3 \text{ г м}^{-2} \text{ год}^{-1}$  в среднем для озера (таблица), на максимальной глубине значительно меньше и составляет  $1.2 \text{ г м}^{-2} \text{ год}^{-1}$ . Время водообмена в озере — 13 недель, поэтому содержание Mn в воде озера в целом в большей степени контролируется интенсивностью водообмена, а не процессами окисления и осаждения [23]. В оз. Уиндермир седиментация Mn, исследованная с помощью ловушек, составляла  $5300 \text{ мкг см}^{-2} \text{ год}^{-1}$  ( $53 \text{ г м}^{-2} \text{ год}^{-1}$ ). Эта величина оказалась в 8.6 раз больше, чем скорость аккумуляции Mn в отложениях, что объяснялось особенностями редокс-цикла Mn в системе вода–ДО (растворение оксигидратов Mn в анаэробных условиях вблизи дна и на поверхности отложений) [28]. В ДО норвежского оз. Нордбитьернед почти 99% Mn было аутигенного происхождения. Скорость седиментации  $Mn_{\text{взв}}$  в трофогенной зоне составляла  $15 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ , в окисной трофолитической зоне она достигала максимума —  $21 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ , понижаясь в анаэробной трофолитической зоне до  $8 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$  вследствие частичного растворения седиментирующегося вещества [32]. В закисленном оз. Датс скорость аккумуляции  $Mn_{\text{взв}}$  составляла 0.2 и 0.3  $\text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$  на глубинах озера 6 и 14 м соответственно (таблица).

Седиментационный поток  $Mn(II)$  ( $10\text{--}50 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ ) в оз. Грайфензее включал в себя окисленный, адсорбированный и карбонатный Mn. Сравнение модельных оценок скорости коагуляции оксидов Mn с определением их седиментации по данным ловушек показало, что редукционными процессами в ходе седиментации можно пренебречь [26].

Анализ данных таблицы показывает, что скорости седиментации и аккумуляции Mn от озера к озеру меняется на четыре порядка ( $0.2\text{--}643 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ ). Сезонные колебания значений скорости — в пределах трех порядков ( $8\text{--}643 \text{ мг м}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ ). Это позволяет предположить, что, хотя редокс-цикл — важнейший для оборота Mn в системе вода–ДО, главное значение в формировании плотности потока Mn на дно имеет внешний источник Mn. Точнее, внешний источник определяет плотность потока Mn на дно во-

доема в целом, внутриводоемные процессы трансседиментации и трансформации взвесей регулируют распределение потоков Mn на дно между определенными участками водоема. В результате совокупного влияния процессов трансседиментации и трансформации взвесей, а также физико-химических свойств конкретного участка водоема (в первую очередь — концентрации  $O_2$ , значений pH и температуры) поток Mn на дно может либо увеличиваться с ростом глубины, либо заметно убывать. Увеличение потока обусловлено увеличением объема находящейся в аэробных условиях воды, из которой выпадают на дно взвеси. Уменьшение потока обусловлено частичным растворением соединений Mn в ходе их седиментации в анаэробном гипополимнионе. В случае определяющей роли колоний *Metallogenium* в формировании потока Mn на дно его плотность будет максимальной при концентрации в воде  $O_2$ , равной  $\sim 1 \text{ мг л}^{-1}$ .

## ВЫВОДЫ

Основная составляющая Mn-содержащих взвесей водоемов — его окислы, точнее — оксигидраты аллохтонного и аутигенного происхождения. Образование последних контролируется концентрацией  $O_2$ , величиной pH и температурой воды.

В пределах pH 6–8 значимую роль в формировании взвесей в окислительных условиях играют Mn-отлагающие организмы. Химическое окисление Mn в этих условиях происходит при pH > 8.5 и идет намного медленнее биологического окисления. Поверхность взвеси катализирует окисление Mn(II), ускоряя его.

Растворение (восстановление) оксидов Mn в воде в случае участия в нем *Carnobacteria* может идти в окисных условиях.

В карбонатных озерах к механизмам образования  $Mn_{\text{взв}}$ , помимо окисления и адсорбции на коллоидном веществе, относится выпадение Mn из воды в виде родохрозита. При этом большую роль играет коагуляция коллоидов, происходящая при pH 7.5–8.5.

Размеры Mn-содержащей взвеси колеблются в пределах 1.1–10 мкм. В случае бактериальных колоний — 20–30 мкм. Среди оксидов Mn преобладают частицы сферической и игольчатой (нитчатой) формы. Последние легко агрегируются. Оксиды Mn — важный компонент коллоидной фракции 0.01–0.45 мкм.

Концентрация  $Mn_{\text{взв}}$  в водохранилищах (значения выражены в  $\text{ мг л}^{-1}$ ) существенно больше, чем

в озерах (в мкг л<sup>-1</sup>). Седиментационный поток Mn на дно озер составляет 10–130 мг м<sup>-2</sup> сут<sup>-1</sup>; в анаэробных условиях гипополимниона он может приближаться к нулю.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даценко Ю.С. Гидрохимический режим Учинского водохранилища // Вод. ресурсы. 1984. № 2. С. 136–142.
2. Дубинина Г.А., Грабович М.Ю., Чурикова В.В. и др. Исследования микробиологической трансформации Mn и Fe в поверхностных и грунтовых водах водозаборных зон // Вод. ресурсы. 1999. Т. 26. № 4. С. 484–491.
3. Дубинина Г.А., Стравинская Е.А. Микробиологические и химические процессы, влияющие на распределение марганца и железа в оз. Красном // Геохимическая деятельность микроорганизмов в водоемах и месторождениях полезных ископаемых. М.: Наука, 1973. С. 249–277.
4. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 322 с.
5. Кузнецов В.А., Генералова В.А. Радионуклиды и коллоидные соединения марганца в ландшафтах // Литосфера. 1994. № 1. С. 146–159.
6. Зиминова Н.А., Кольцов Г.В. Содержание некоторых макро- и микроэлементов во взвешенных веществах Верхней Волги // Факторы формирования водных масс и районирование водоемов. Л.: Наука, 1974. С. 80–89.
7. Линник П.Н., Жежеря В.А., Зубенко И.Б., Зубко А.В. Содержание и формы миграции металлов в воде Запорожского водохранилища // Гидробиол. журн. 2010. Т. 47. № 4. С. 97–119.
8. Линник П.Н., Тимченко О.В., Зубко А.В. и др. Кислородный режим водоемов как важнейший фактор миграции различных форм металлов в системе “донные отложения–вода” // Гидробиол. журн. 2008. Т. 44. № 6. С. 94–114.
9. Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 181 с.
10. Мартынова М.В. Марганец в придонной воде и донных отложениях Можайского водохранилища 1. Сезонные колебания в воде // Экол. химия. 2010. Т. 19. № 4. С. 229–235.
11. Платонов А.В. Изучение кинетики окисления железа и марганца в природных водах // Водная среда Карелии: исследование, использование, охрана. Ч. 3. Гидрохимия. Петрозаводск: Кар НЦ РАН, 2006. С. 89–93.
12. Стравинская Е.А. Роль контактной зоны “вода–донные отложения” в круговороте железа и марганца // Эвтрофирование мезотрофного озера. Л.: Наука, 1980. 200–209.
13. Францев А.В. Марганец в Учинском водохранилище // Тр. ВГБО. Т. 9. 1959. С. 13–15.
14. Шевченко В.П., Покровский О.С., Филиппов А.С. и др. Об элементном составе взвеси реки Северная Двина (бассейн Белого моря) // ДАН. 2010. Т. 430. № 5. С. 686–692.
15. Aller R.C. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O<sub>2</sub> and C org flux on diagenetic reaction balances // J. Mar. Res. 1994. V. 52. № 2. P. 259–295.
16. Baalousha M., Kammer F.V.D., Motelica-Heino M. et al. Size-Based Speciation of Natural Colloidal Particles by Flow Field Flow Fractionation, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy, and Transmission Electron Microscopy/X-ray Energy Dispersive Spectroscopy: Colloids–Trace Element Interaction // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. № 7. P. 2156–2162.
17. Balistrieri L.S., Murray J.W., Paul B. The cycling of iron and manganese in the water column of lake Sammamish, Washington // Limnol. Oceanogr. 1992. V. 37. № 3. P. 510–528.
18. Bratina B.J., Stevenson B.S., Green W.J., Schmidt T.M. Manganese reduction by microbes from oxic regions of lake Vanda (Antarctica) water column // Appl. Environ. Microbiol. 1998. V. 64. № 10. P. 3791–3797.
19. Cover E., Wihlm J. Effect of artificial destratification on iron, manganese and zinc in the water, sediments and two species macroinvertebrates in an Oklahoma lake // Hydrobiol. 1982. V. 87. № 1. P. 11–16.
20. Crecelius E.A. The geochemical cycle of arsenic in lake Washington and its relation to other elements // Limnol. Oceanogr. 1975. V. 20. № 3. P. 441–448.
21. Davison W. Supply of iron and manganese to an anoxic lake basin // Nature. 1981. V. 290 (5803). P. 241–243.
22. Davison W. Iron and manganese in lakes // Earth-Science Reviews. 1992. V. 34. № 2. P. 119–163.
23. Davison W., Woof C., Rigg E. The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurement of fluxes using sediment traps // Limnol. Oceanogr. 1982. V. 27. № 6. P. 987–1003.
24. De Vitre R.R., Buffle J., Perret D., Baudat R. A study of iron and manganese transformation at the O<sub>2</sub>/S(-II) transition layer in an eutrophic lake (lake Bret, Switzerland): a multimethod approach // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. № 6. P. 1601–1613.
25. Friedl G., Wehrli B., Manceau A. Solid phases in cycling of manganese in eutrophic lakes: new insight from EXAFS spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 2. P. 275–290.
26. Ghiorse W.C. Microbial reduction of manganese and iron // Biology of anaerobic microorganisms / Ed. Zehnder A.J.B. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1988. P. 303–331.
27. Graham W.F., Bender M.L., Klinkhammer G.P. Manganese in Narragansett Bay // Limnol. Oceanogr. 1976. V. 21. № 5. P. 665–673.

28. *Hamilton-Taylor J., Willis M.* Depositional fluxes of metals and phytoplankton in Windermere as measured by sediment traps // *Limnol. Oceanogr.* 1984. V. 29. № 4. P. 695–710.
29. *Hart B.T.* Uptake of traces metal by sediments and suspended particulates: a review // *Hydrobiol.* 1982. V. 91–92. № 1. P. 299–313.
30. *Harvey R.W., Joung L.Y.* Enrichment and association of bacteria and particulates in salt marsh surface water // *Appl. Environ. Microbiol.* 1980. V. 39. № 4. 894–899.
31. *Hem J.D.* Redox processes at surface of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions // *Chem. Geol.* 1978. V. 21. № 3–4. P. 199–218.
32. *Hongve D.* Cycling of iron, manganese and phosphate in meromictic lake // *Limnol. Oceanogr.* 1997. V. 42. № 4. P. 635–647.
33. *Hoyer O., Bernhardt H., Clasen J., Wilhelms A.* In situ studies on the exchange between sediment and water using caissons in the Wahnbach reservoir // *Ergebnisse der Limnol.* 1982. Bd 18. S. 79–100.
34. *Jaquet J.M., Nembrini G., Garcia J., Vernet J.P.* The manganese cycle in Lac Léman, Switzerland: the role of Metallogenium // *Hydrobiology.* 1982. V. 91–92. № 1. P. 323–340.
35. *Kawashima M., Takamatsu T., Koyama M.* Mechanisms of precipitation of manganese(II) in Lake Biwa, a fresh water lake // *Water Res.* 1988. V. 22. № 5. P. 613–618.
36. *Laxen D.S.P.H., Chandler I.M.* Size distribution of iron and manganese species in freshwaters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47. № 4. P. 731–742.
37. *Lebron I., Suarez D.L.* Mechanisms and precipitation rate of rodochrosite at 25°C as affected by P<sub>CO2</sub> and organic ligands // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1999. V. 63. № 3. 561–568.
38. *Mouret A., Anschutz P., Lecroart P. et al.* Benthic geochemistry of manganese in the Bay of Biscay and sediment mass accumulation rate // *Geo-marine letters.* 2009. V. 29. № 3. P. 133–149.
39. *Murrey J.W.* The surface chemistry of hydrous manganese dioxide // *J. Colloid a. Interface Science* 1974. V. 46. № 3. P. 357–371.
40. *Ostendorp W., Frevert T.* Untersuchungen zur Manganfreisetzung und zum Mangangehalt der Sedimentober-schicht im Bodensee // *Arch. Hydrobiol.* 1979. Suppl. 55. № 3–4. S. 255–277.
41. *Posselt H.S., Anderson F.J., Weber W.J.* Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide // *Environ. Sci. Technol.* 1968. V. 2. № 12. P. 1087–1093.
42. *Pontér Ch., Ingri J., Boström R.* Geochemistry of manganese in the Kalix river, northern Sweden // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. № 4. P. 1485–1494.
43. *Sholkovitz E.R., Copland D.* The chemistry of suspended matter in Estweitz Water, a biologically productive lake with seasonally anoxic hypolimnion // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. V. 46. № 3. P. 393–410.
44. *Stumm W., Giovanoli R.* On the nature of particulate manganese in simulated lake waters // *Chimia.* 1976. V. 30. № 9. P. 423–425.
45. *Sundby B., Silwerberg N., Chesselet R.* Pathways of manganese in an open estuarine system // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981. V. 45. № 4. 293–308.
46. *Tebo B.M., Bargar J.R., Brian G.C. et al.* Biogenic manganese oxides: Properties and Mechanisms of Formation // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* 2004. V. 32. P. 287–328.
47. *Thamdrup B., Fossing H., Jørgensen B.* Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. № 23. P. 5115–5130.
48. *Ulyanova D.S.* Seston sedimentation as a mechanism controlling metal contamination in lake water // *Proc. Third Intern. Lake Ladoga Sympos. / Eds. Peltonen A., Grinlund E., Viljanen M. Joensuu, 2000. P. 305–309.*
49. *Wilson D.E.* Surface and complexation effects on the rate of Mn(II) oxidation in natural waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. № 9. P. 1311–1317.
50. *Wehrli B., Friedl G., Manceau A.* Reaction rates and products of manganese oxidation at the sediment–water interface // *Aquatic Chemistry.* 1995. V. 244. № 1. P. 11–134.
51. *Weilenmann U., O'Melia C.R., Stumm W.* Particle transport in lakes: Models and measurements // *Limnol. Oceanogr.* 1989. V. 34. № 1. P. 1–18.
52. *White J.R., Driscoll C.T.* Manganese cycling in an acidic Adirondak lake // *Biogeochemistry.* 1987. V. 3. № 1–3. P. 87–10.
53. *Wurzel E.* The reduction of particulate manganese oxides by Carnobacteria in lake Mendota, Wisconsin // *J. of Undergraduate Res.* 2000. V. 8. P. 169–174.
54. *Yagi A.* Manganese flux associated with dissolved and suspended manganese forms in lake Fukami-ike // *Water Res.* 1996. V. 30. № 8. P. 1823–1832.