

УДК 504.43, 579.68

## ВЛИЯНИЕ Fe(III) И Mn(IV) НА БИОТРАНСФОРМАЦИЮ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

© 2019 г. Н. К. Фишер

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН  
ул. Дикопольцева, 56, г. Хабаровск, 680000 Россия  
E-mail: fisher@ivep.as.khb.ru

Поступила в редакцию: 15.01.2019 г.

В работе представлены результаты исследований использования микроорганизмами Fe(III) и Mn(IV) в качестве акцепторов электронов при трансформации нефтепродуктов в подземных водах (северная часть Среднеамурского артезианского бассейна). Для оценки микробиологических процессов *in situ* использовали метод геохимических индикаторов. Наиболее активные биогеохимические процессы наблюдались при весенне-летнем повышении уровня подземных вод. Сезонное повышение уровня способствовало поступлению Fe(III) и Mn(IV) в шлейф загрязнения, активизации микробиологических процессов их восстановления в водоносном горизонте. Установлено, что микроорганизмы в качестве акцепторов электронов в большей степени использовали акцепторы электронов из твердой фазы – Fe(III) и Mn(IV), а не водорастворимые –  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Это подтверждается тесной корреляционной связью образования в подземных водах  $\text{HCO}_3^-$  и Fe(II) и Mn(II) ( $r^2$  до 0.93). В результате микробиологических деструкционных процессов содержание Fe(II) в подземных водах возросло до 100 мг/л, Mn(II) – до 16 мг/л, что значительно превышает природный фон.

**Ключевые слова:** подземные воды, нефтепродукты, геохимические индикаторы, акцепторы электронов, Fe(III), Mn(IV), Среднеамурский артезианский бассейн.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019321-31>

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в связи с переводом водоснабжения с поверхностных источников на подземные все большее внимание исследователи уделяют процессам, происходящим в подземных водах при их загрязнении [4, 10, 15, 19, 28]. Способность подземных вод к самоочищению в условиях антропогенной нагрузки в разных геологических, геокриологических и климатических условиях пока еще слабо изучена. Наиболее распространено и опасно загрязнение подземных вод нефтью и нефтепродуктами, поскольку оно приводит к длительному многокомпонентному загрязнению токсичными веществами [6, 11, 14, 16].

Основная роль в самоочищении природных вод принадлежит бактериям. Для окисления органических веществ в поверхностных водах в качестве акцепторов электронов микроорганизмы используют кислород. В подземных водах кислород содержится в небольших количествах и быстро расходуется микроорганизмами при трансформации органических веществ (доноров электронов). В системе развиваются анаэробные условия, и ми-

кроорганизмы в качестве акцепторов электронов используют  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe(III), Mn(IV),  $\text{CO}_2$  [16].

Считается, что в подземных водах при анаэробной биотрансформации загрязнения происходит последовательное потребление микроорганизмами акцепторов

электронов –  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} \rightarrow$

$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$  – от шлейфа

загрязнения к его ядру (табл. 1) [18, 31]. Данная концепция опирается на термодинамические расчеты, согласно которым микроорганизмы используют те акцепторы электронов, которые могут дать больше энергии [30, 32]. Вследствие действия кинетического фактора растворенные акцепторы электронов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) быстрее потребляются микроорганизмами. При ламинарном течении и ограниченной поперечной дисперсии в пористой среде растворенные акцепторы электронов медленно поступают в шлейф загрязнения [17, 29]. Поэтому некоторые исследователи приходят к выводу, что в шлейфе может происходить только метаногенная биотрансформация загрязнения или

**Таблица 1.** Окислительно-восстановительные процессы в закрытых термодинамических системах [30]

Процесс	Реакция	$\Delta G$ , ккал моль <sup>-1</sup> e <sup>-1</sup>
Аэробное дыхание	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	-29.9
Денитрификация	$NO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons N_2 + 3H_2O$	-28.4
Восстановление Mn (IV)	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	-23.3
Восстановление Fe (III)	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3H_2O$	-10.1
Сульфатредукция	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons H_2S + 4H_2O$	-5.9
Образование метана	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-5.6

восстановление Fe(III) и Mn(IV), которые поступают из твердой фазы [25, 29], а использование микроорганизмами акцепторов электронов из водной фазы происходит только на кромке шлейфа загрязнения, куда они поступают в результате дисперсии и диффузии. Это противоречит традиционной концепции, согласно которой шлейф загрязнения состоит из отдельных последовательных зон окислительно-восстановительных реакций.

Использование бактериями Fe(III) и Mn(IV) при трансформации загрязнения лимитируется растворимостью их оксидов. Чем меньше степень кристалличности оксидов Fe(III) и Mn(IV), тем выше скорость восстановления их микроорганизмами [12, 27]. При этом оксид Fe(III) в коллоидном виде восстанавливается бактериями быстрее, чем в микроагрегатном состоянии [20].

Механизмы восстановления Fe(III) у разных видов бактерий различаются [27]. Так, для *Geobacter* sp. необходим прямой контакт с оксидами Fe(III). В то время как *Shewanella* sp. и *Geothrix* sp. образуют хелаты, которые растворяют Fe(III) и образуют вещества, которые переносят электроны с поверхности клетки на поверхность оксидов Fe(III) без непосредственного контакта с клетками [27]. Восстановление Mn(IV) чаще всего происходит теми же бактериями [3].

Принимая во внимание, что региональный геохимический фон района исследований (бассейн р. Амур) образуют Fe и Mn [9], можно предположить, что в качестве акцепторов электронов при деструкции загрязняющих веществ в подземных водах микроорганизмы будут использовать преимущественно Fe(III) и Mn(IV). Поэтому целью исследований было определить, используют ли микроорганизмы в качестве акцепторов электронов Fe(III) и Mn(IV) при трансформации нефтепродуктов в подземных водах исследуемого

района (северная часть Среднеамурского артезианского бассейна).

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования выбраны подземные воды на территории северной части г. Комсомольска-на-Амуре в районе рекультивированного в 1990-е гг. полигона промышленных отходов ниже по направлению движения подземных вод (плиоцен-четвертичный аллювиально-пролювиальный водоносный горизонт Среднеамурского артезианского бассейна) (рис. 1). На полигоне захоронены промышленные отходы различного происхождения, в том числе нефтешламы, в результате чего отмечается загрязнение геологической среды нефтепродуктами.

В геологическом плане территория расположена на поверхности надпойменной террасы р. Амур, сложенной аллювиально-пролювиальными отложениями с частой сменой литологического состава пород в плане и разрезе. Отложения представлены галечниками с песчаными, супесчаными и суглинистыми заполнителями, суглинками и супесями с галькой и гравием, тонкими прослоями песка, техногенными включениями голоценового возраста (лом цветных и черных металлов, обломки бетона, древесины, гальванические шлаки, автомобильная резина, отходы малярного производства и др.). Исследуемый первый от поверхности водоносный горизонт залегает на глубине 2.5-5.0 м от поверхности земли. Его гидродинамический режим зависит от колебания уровня воды в р. Амур. Уровень подземных вод залегает на глубине от 0 до 3.7 м и зависит от сезонных факторов и рельефа. Фоновые подземные воды территории характеризуются низкой минерализацией (0.2-0.4 г/л), преимущественно гидрокарбонатным

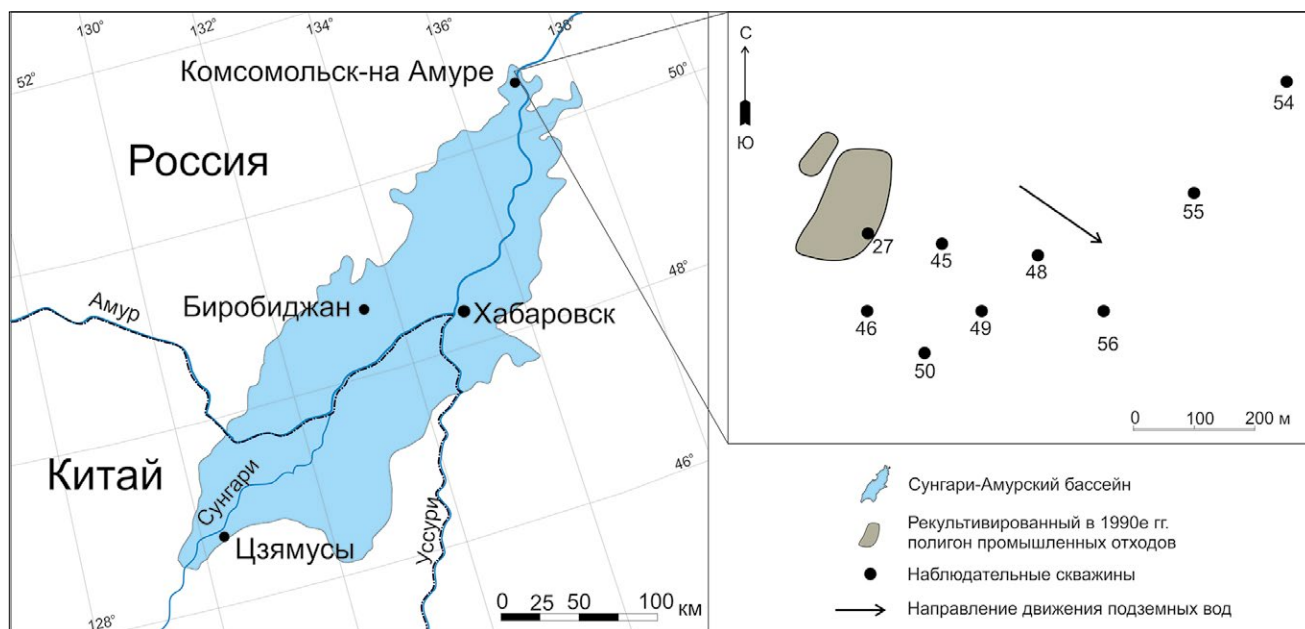


Рис. 1. Карта-схема района исследований.

анионным и смешанным катионным составом. Концентрация  $\text{HCO}_3^-$  изменяется в пределах 250-400 мг/л. Концентрация железа достигает 25-30 мг/л, марганца – 2-2.5 мг/л. Реакция среды близонейтральная – pH составляет 6.4-8.2.

Традиционные методы исследования микробного сообщества не дают полной информации об особенностях процессов биотрансформации загрязнения в подземных водах, поскольку до 99% микроорганизмов в подземных водах не поддаются культивированию в лабораторных условиях [22, 23], и основная их часть развивается в прикрепленном виде на частицах грунта [21, 24]. Поэтому в данных исследованиях использовали метод геохимических индикаторов, который показывает результат микробиологических процессов *in situ* [19, 31]. В качестве геохимических индикаторов использовали Fe(II), Mn(II),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . В результате использования микроорганизмами в качестве акцепторов электронов  $\text{NO}_3^-$ , Fe(III), Mn(IV),  $\text{SO}_4^{2-}$  образуются  $\text{NH}_4^+$ , Fe(II), Mn(II),  $\text{S}^{2-}$  [16]. За счет образующегося при биотрансформации нефтепродуктов углекислого газа увеличивается содержание гидрокарбонатного иона.

Для анализа пространственно-временной динамики геохимических индикаторов и уровней подземных вод проведена камеральная обработка данных фоновых материалов Территориального геологического фонда по Хабаровскому краю и Комсомольского отделения Дальневосточного регионального центра государственного мониторинга состояния недр. Данные анализировались за 2002-2005 гг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Предпосылки накопления железа и марганца в подземных водах*

Среднеамурский артезианский бассейн расположен в среднем и нижнем течении р. Амур, приурочен к одноименной впадине и представляет сложный бассейн артезианских и грунтовых вод [5]. Он является северной частью трансграничного Сунгарь-Амурского бассейна, южная часть которого находится на территории Китая (см. рис. 1). Площадь Сунгарь-Амурского бассейна составляет 100 000 км<sup>2</sup> (на Российской территории – 55 000 км<sup>2</sup>, на территории Китая – 45 000 км<sup>2</sup>).

Железо и марганец широко распространены в отложениях чехла Среднеамурского артезианского бассейна. Он расположен в Буреинско-Ханкайской и Сихотэ-Алинской марганцево-железородной провинциях [2]. В пределах бассейна известны магнетитовые, гаусманит-браунит-родохрозитовые, гематит-родохрозит-браунитовые типы месторождений железа и марганца. В список железистых минералов песчано-алевролитовой фракции аллювиальных и аллювиально-озерных отложений четвертичного и плиоцен-нижнечетвертичного возраста бассейна входят лимонит, гематит, магнетит, ильменит, пирит, эпидот, биотит, хлорит, роговая обманка, оливин, гранаты, актинолит [13]. Лимонит встречается в виде железо-марганцевых пленок на песчинках.

Широкое распространение болот в пределах бассейна служит основной причиной формирования

восстановительных условий, благоприятных для накопления железа в подземных водах [5, 7, 8]. Содержание железа в подземных водах увеличивается по мере движения от горного обрамления артезианского бассейна (до 1 мг/л) к его центральным частям, где его концентрация может достигать 50-100 мг/л [7]. Наблюдается и вертикальная зональность, заключающаяся в закономерном уменьшении концентраций железа с глубиной. Содержание марганца в Среднеамурском артезианском бассейне составляет 0.1-5.0 мг/л. Наиболее высокие концентрации марганца наблюдаются в подземных водах неглубокого залегания.

### Загрязнение подземных вод нефтепродуктами

Возраст некоторых очагов загрязнения геологической среды на территории Комсомольска-на-Амуре превышает 60 лет, однако исследование характера загрязнения подземных вод начали проводить лишь с 1990-х годов [1]. На изучаемой территории отмечаются как линзы несмешивающихся нефтепродуктов на поверхности подземных вод, так и высокие концентрации растворенных нефтепродуктов (до 1000 мг/л).

В связи с продолжительным периодом маловодных лет с 1998 по 2003 г. происходило стабильное

снижение уровней подземных вод. Минимальные значения были отмечены в зимний период 2002-2003 гг. (рис. 2). Снижение уровней подземных вод способствовало притоку несмешивающихся нефтепродуктов из зоны аэрации и вышерасположенных участков (с полигона промышленных отходов), в результате чего их толщина на поверхности подземных вод достигала 2.5 м. При подъеме уровня подземных вод слой плавающих нефтепродуктов сокращался до нескольких сантиметров или исчезал.

Несмешивающиеся нефтепродукты отмечались в скважинах, расположенных в непосредственной близости от полигона промышленных отходов в 100-200 м ниже по направлению движения подземных вод – скв. 45, 46, 49, 50 (см. рис. 2). При этом их линзы постепенно перемещались вниз по движению подземных вод. Вначале они фиксировались в скв. 45, где к началу зимнего периода 2001 г. при понижении уровня подземных вод толщина слоя несмешивающихся нефтепродуктов составила 0.62 м. Через два года несмешивающиеся нефтепродукты стали отмечаться в нижерасположенных скв. 46 и 50 и еще позже – в скв. 49. В летне-осенний период 2004 г. при максимальном уровне подземных вод отмечался выход нефтепродуктов на поверхность (скв. 50) (см. рис. 2).

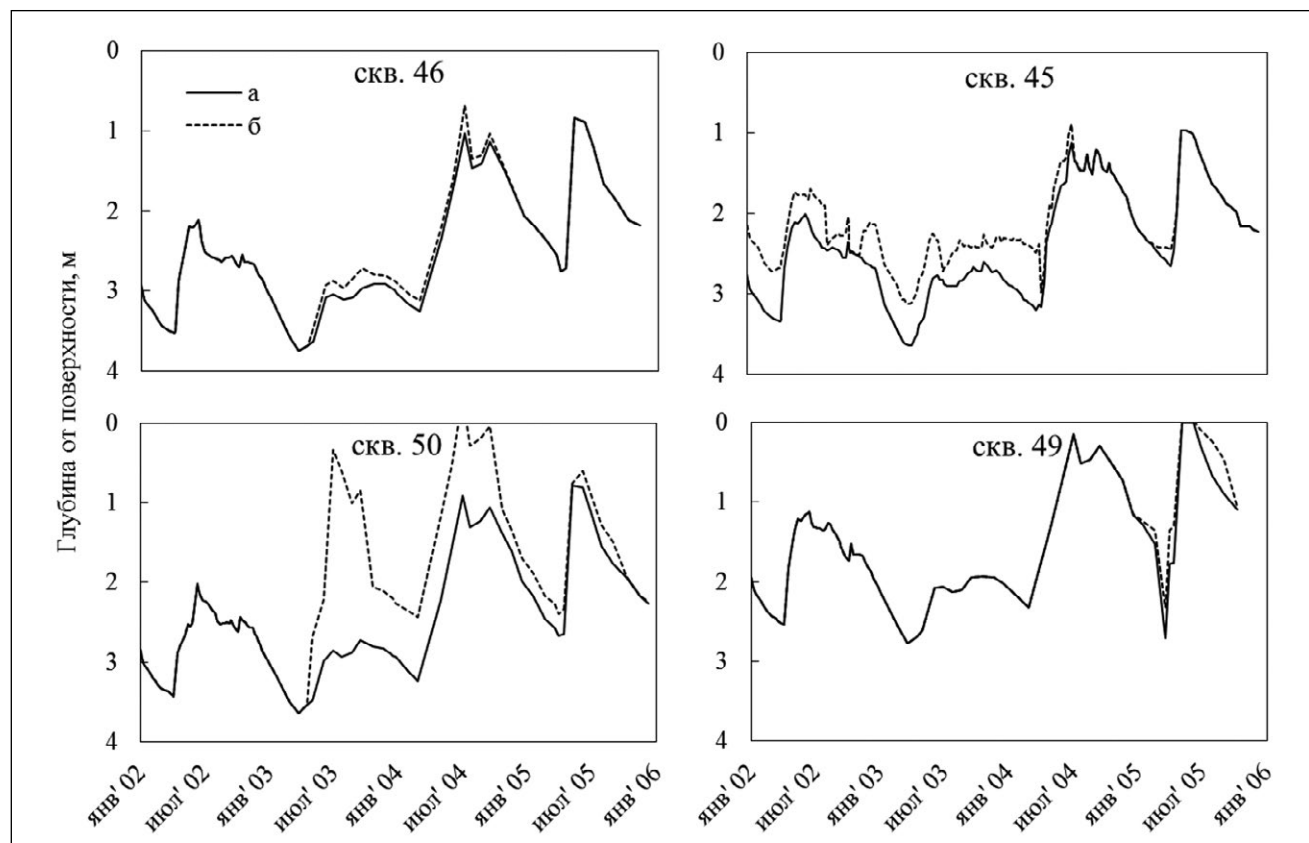
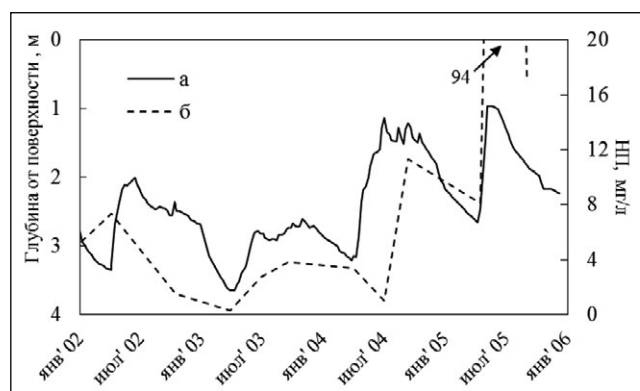


Рис. 2. Изменение уровней подземных вод (а) и слоя несмешивающихся нефтепродуктов (б).

Анализ многолетней динамики концентрации растворенных нефтепродуктов показал, что на их содержание значительное влияние оказывают сезонные факторы. При весенне-летнем повышении уровня подземных вод отмечалось увеличение концентрации нефтепродуктов в подземных водах до 1000 мг/л. Это связано с активизацией биогеохимических процессов в водоносном горизонте и в зоне аэрации при повышении уровня подземных вод и инфильтрации осадков весной во время таяния снега и дождей летом (рис. 3). Отмечено, что чем больше амплитуда колебания уровня подземных вод, тем активнее происходили биогеохимические процессы. Так, в маловодный 2003 г. при весенне-летнем повышении уровня подземных вод (амплитуда ≈0.7 м) концентрация нефтепродуктов увеличивалась незначительно и не превышала 6.5 мг/л. В весенне-летний период 2004 г. во время резкого восполнения запасов подземных вод и значительного повышения их уровня (на ≈2.2 м) концентрация нефтепродуктов существенно увеличилась с максимальными значениями в скв. 50 (540 мг/л).

В работе [15] отмечено, что при сезонном повышении уровней подземных вод, загрязненных нефтепродуктами, в большей степени происходит увеличение концентрации низкомолекулярных полиароматических углеводородов.

Максимальные концентрации нефтепродуктов отмечались в скважинах, которые расположены в непосредственной близости от полигона промышленных отходов – в 100-200 м ниже по направлению движения подземных вод (скв. 45, 46, 49, 50). В меньшей степени – в скв. 48 и 56, которые находятся в стороне от прямого движения подземных вод: здесь концентрация нефтепродуктов не превышала 15.3 мг/л. Минимальное содержание нефтепродуктов (0.06-0.48 мг/л) отмечалось в скважинах, которые располагались не по ходу движения подземных вод и вдали от полигона (скв. 54, 55).



**Рис. 3.** Изменение уровней подземных вод (а) и концентрации нефтепродуктов (б) в скв. 45.

### **Использование бактериями Fe(III) и Mn(IV) в качестве акцепторов электронов**

Установлено, что динамика содержания Fe(II) и Mn(II) в подземных водах была схожей и чаще всего совпадала с динамикой уровней подземных вод (рис. 4). Сезонное повышение уровней подземных вод способствовало поступлению Fe(III) и Mn(IV) в шлейф загрязнения, активизации микробиологических процессов в водоносном горизонте и в зоне аэрации и, соответственно, восстановлению Fe(III) и Mn(IV).

Анализ зависимости содержания  $\text{HCO}_3^-$  от Fe(II), Mn(II),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в подземных водах показал, что микроорганизмы в качестве акцепторов электронов в большей степени использовали Fe(III) и Mn(IV) (табл. 2), что связано с их высоким природным содержанием в геологической среде. В результате анаэробной биотрансформации нефтепродуктов концентрация Fe(II) в подземных водах возрастала до 100 мг/л, Mn(II) – до 16 мг/л (см. рис. 4), что значительно превышает природный фон (в 4 и 8 раз соответственно). В исследованиях [26] было установлено, что во время сезонного изменения уровней подземных вод при деструкции загрязнения может происходить многократное восстановление микроорганизмами Fe(III) до Fe(II) и окисление его кислородом до Fe(III), в то время как повторного окисления Mn(II) не происходит. При последующих восстановительных процессах микроорганизмы предпочитают использовать свежесоожденное Fe(III) вследствие его большей доступности для микроорганизмов, чем Fe(III) и Mn(IV) из грунта.

Наиболее активные процессы биотрансформации нефтепродуктов, сопровождаемые восстановлением Fe(III) и Mn(IV), отмечались в скв. 48, 49, 50, расположенных на одной линии перпендикулярно движению подземных вод. Здесь отмечалась весьма тесная корреляционная связь образования  $\text{HCO}_3^-$ , Fe(II) и Mn(II) ( $r^2$  до 0.93) (см. табл. 2, выделено жирным шрифтом), что говорит об использовании микроорганизмами Fe(III) и Mn(IV) в качестве акцепторов электронов при трансформации нефтепродуктов. При этом в скв. 48 и 50 микроорганизмы в равной степени использовали как Fe(III), так и Mn(IV), в скв. 49 – в большей степени Mn(IV). Это может быть связано с различиями в литологическом составе пород. В результате анаэробных процессов деградации нефтепродуктов содержание  $\text{HCO}_3^-$  в данных скважинах достигало 1060 мг/л, Fe(II) – 86 мг/л, Mn(II) – 16 мг/л.

В скв. 45, 46 и 56 также отмечались активные микробиологические процессы самоочищения с использованием Fe(III) и Mn(IV) в качестве акцепторов электронов. Это подтверждается высоким содержанием  $\text{HCO}_3^-$  (до 1070 мг/л), Fe(II) (до 99 мг/л) и Mn(II) (до 9.1 мг/л). Однако корреляционная связь

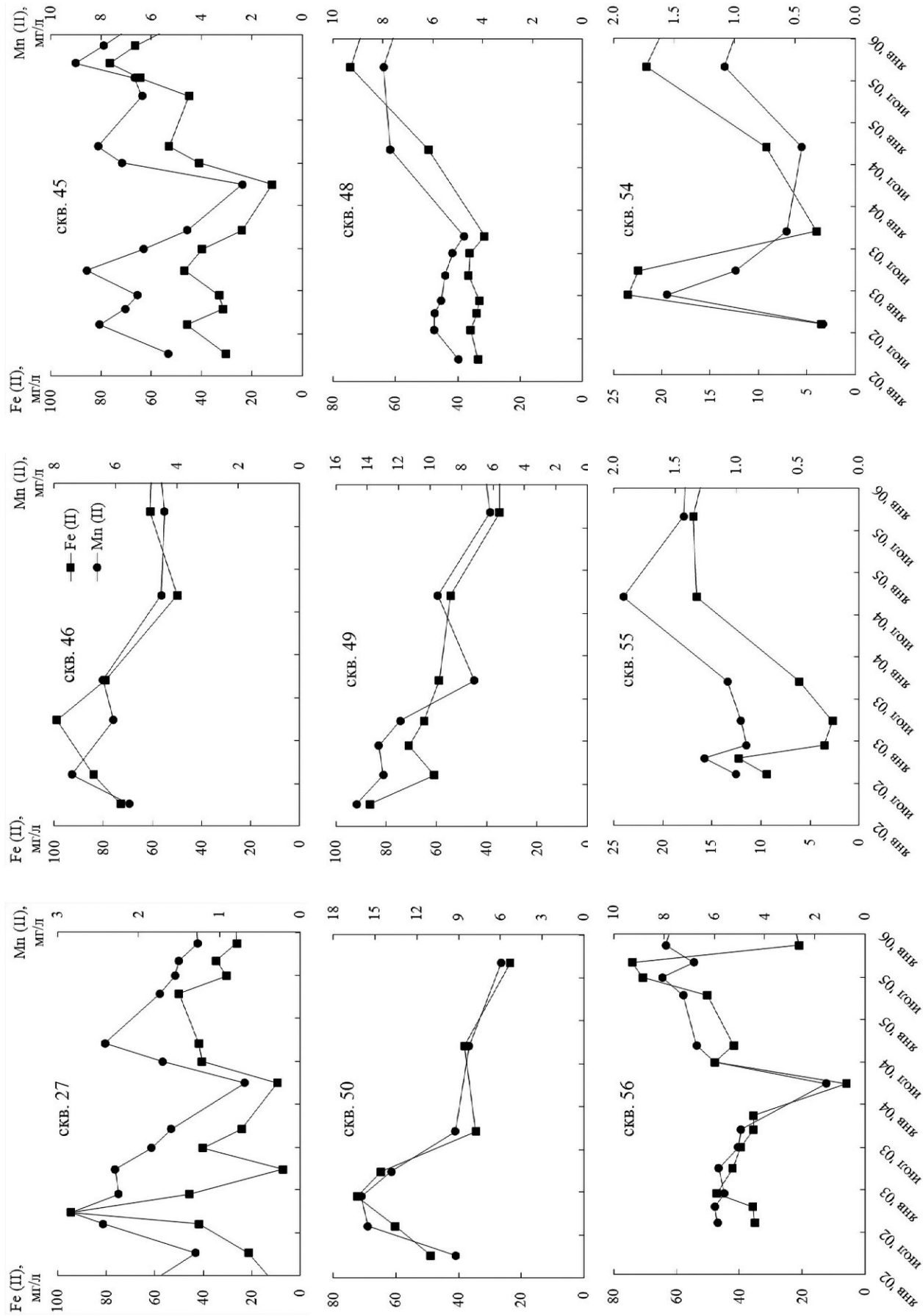


Рис. 4. Динамика содержания Fe (II) и Mn (II) в подземных водах.

образования Fe(II), Mn(II) и  $\text{HCO}_3^-$  умеренная (для Mn  $r^2 = 0.48-0.57$ , для Fe  $r^2 = 0.45-0.52$ ) (см. табл. 2). Можно предположить, что в половине случаев микроорганизмы в качестве акцепторов электронов использовали Fe(III), а в остальных – Mn(IV).

В скв. 27, которая находится непосредственно у полигона промышленных отходов и пробурена рядом с захороненными отходами, корреляционной связи не выявлено ( $r^2 = 0.02-0.05$ ) (см. табл. 2), несмотря на высокое содержание Fe(II) – до 95 мг/л и постоянно высокие концентрации  $\text{HCO}_3^-$  – 915-2880 мг/л. При этом содержание Mn(II) практически не превышало природный фон (см. рис. 4). Это говорит о том, что в захороненных отходах идут активные анаэробные процессы биодegradации загрязняющих веществ, а микроорганизмы используют различные акцепторы электронов из захороненных отходов, среди которых также может быть металлический лом.

В удаленных от полигона промышленных отходов скв. 54 и 55, где отмечались низкие концентрации нефтепродуктов (до 0.48 мг/л), содержание Fe(II), Mn(II) и  $\text{HCO}_3^-$  не превышало природного фона (см. рис. 4), но их содержание также менялось при изменении уровней подземных вод.

Предполагается, что роль Mn(IV) в анаэробном метаболизме органических веществ невысока [30], а участие Fe(III) в качестве акцепторов электронов существеннее, чем Mn(IV), из-за его более высокого кларка [3]. Однако наши исследования показали, что микроорганизмы примерно в равной степени в качестве акцептора электронов использовали Mn(IV) и Fe(III) (см. табл. 2).

В исследованиях [18] отмечено, что максимальные концентрации Fe(II) отмечались в тех же точках, где и максимальные концентрации органических веществ, однако какой-либо тесной связи с образованием  $\text{HCO}_3^-$  не зафиксировано. Это связано с тем, что там содержались в достаточном количестве растворенные акцепторы электронов –  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ . В наших исследованиях микроорганизмы в меньшей степени использовали их в качестве акцепторов электронов, что подтверждается низкими значениями коэффициента детерминации (см. табл. 2).

В результате исследований не выявлена зональность в шлейфе загрязнения, т.е. последовательного использования микроорганизмами акцепторов электронов от шлейфа загрязнения к его ядру. Таким образом, не подтверждается концепция, которая опирается на термодинамические характеристики акцепторов электронов. Но в то же время результаты наших исследований не подкрепляют фактами и новую концепцию, согласно которой в шлейфе загрязнения происходит толь-

ко метаногенная биотрансформация загрязнения и/или восстановление Fe(III) и Mn(IV). Можно предположить, что микроорганизмы используют те акцепторы электронов, которые в доступности в текущий момент. Учитывая, что в районе исследований высокий природный фон Fe и Mn, микроорганизмы и используют их в качестве акцепторов электронов. Таким образом, на процессы самоочищения подземных вод большую роль оказывают региональные геологические условия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что в скважинах с интенсивным загрязнением подземных вод нефтепродуктами сформировалось активное микробное сообщество, которое при анаэробной деструкции нефтепродуктов использует акцепторы электронов из твердой фазы – Mn(IV) и Fe(III). Это подтверждается высокими коэффициентами детерминации  $r^2$  (до 0.93).

Активизация микробиологических процессов во время сезонных подъемов уровней подземных вод, когда в шлейф загрязнения поступают Fe(III) и Mn(IV), свидетельствует о том, что для процессов самоочищения подземных вод определяющим является кинетический фактор, а не термодинамический. А микроорганизмы используют те акцепторы электронов, которые в данный момент времени находятся в доступности.

**Источник финансирования.** Работа выполнена в рамках проектов 14-III-B-09-218, 15-II-6-013 комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архипов Б.С., Козлов С.А.* Загрязнение подземных вод на территории Дальневосточного федерального округа // Разведка и охрана недр. 2007. № 7. С. 86–88.
2. *Архипов Г.И., Кулиш Е.А., Кулиш Л.И., Меркурьев К.М., Фрумкин И.М.* Железные и марганцевые руды Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1985. 296 с.
3. *Водяницкий Ю.Н., Трофимов С.Я., Шоба С.А.* Влияние Fe(III) на биодegradацию нефти в переувлажненных почвах и осадках // Почвоведение. 2015. № 7. С. 877–886.
4. *Галицкая И.В., Позднякова И.А.* К проблеме загрязнения подземных вод и пород зоны аэрации нефтепродуктами и ПАУ на городских территориях // Геоэкология. 2011. № 4. С. 337–343.
5. Гидрогеология СССР. Том XXIII. Хабаровский край и Амурская область. М.: Недра, 1971. 514 с.

**Таблица 2.** Корреляционная связь ( $r^2$ ) изменения концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и Fe(II), Mn(II),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 

№ скв.	$\text{HCO}_3^- / \text{Fe(II)}$	$\text{HCO}_3^- / \text{Mn(II)}$	$\text{HCO}_3^- / \text{NH}_4^+$	$\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$
27	0.05	0.02	0.00	0.13
45	0.46	0.55	0.01	0.00
46	0.52	0.57	0.02	0.04
48	<b>0.93</b>	<b>0.93</b>	0.80	0.01
49	0.51	<b>0.87</b>	0.01	0.66
50	<b>0.86</b>	<b>0.88</b>	0.55	0.00
54	0.36	0.18	0.20	0.22
55	0.04	0.20	0.32	0.18
56	0.45	0.48	0.19	0.01
Среднее значение*	0.62	0.71	0.26	0.12

\* – без скв. 27, 54, 55.

- Зекцер И.С. 2001. Подземные воды как компонент окружающей среды. М: Научный мир, 328 с.
- Кулаков В.В. Месторождения пресных подземных вод Приамурья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 152 с.
- Ливеровский Ю.А. Почвы // Южная часть Дальнего Востока. М.: Наука, 1969. С. 159–206.
- Махинова А.Ф., Махинов А.Н., Купцова В.А., Шугуан Лю, Ермошин В.В. Ландшафтно-геохимическое районирование бассейна р. Амур (Российская часть) // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 2. С. 76–89.
- Путилина В.С. Миграция загрязняющих органических соединений в подземные воды // Геоэкология. 2003. № 4. С. 309–317.
- Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Процессы биохимической деградации нефтяных углеводородов в зоне аэрации и подземных водах // Геоэкология. 2018. № 3. С. 43–55.
- Тихонова Т.В., Попов В.О. Структурные и функциональные исследования мультигемовых цитохромов *c*, вовлеченных в экстраклеточный транспорт электронов в процессах диссимиляторной бактериальной металлоредукции // Успехи биологической химии. 2014. Т. 54. С. 349–384.
- Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. М.: Наука, 1982. 133 с.
- Швец В.М. Водорастворенные органические вещества и оценка их влияния на качество питьевых подземных вод // Геоэкология. 2016. № 1. С. 43–49.
- Adekunle A.S., Oyekunle J.A.O., Ojo O.S., Maxakato N.W., Olutona G.O., Obisesan O.R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon levels of groundwater in Ife north local government area of Osun state, Nigeria // Toxicology Reports. 2017. V. 4. P. 39–48.
- Banwart S.A., Thornton S.F. Natural attenuation of hydrocarbon compounds in groundwater // Timmis K.N. (ed.). Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010. P. 2473–2486.
- Bauer R.D., Rolle M., Bauer S., Eberhardt C., Grathwohl P., Kolditz O., Meckenstock R.U., Griebler C. Enhanced biodegradation by hydraulic heterogeneities in petroleum hydrocarbon plumes // Journal of contaminant hydrology. 2009. V. 105. P. 56–68.
- Bjerg P.L., Albrechtsen H.J., Kjeldsen P., Christensen T.H., Cozzarelli I.M. The Biogeochemistry of contaminant groundwater plumes arising from waste disposal facilities / Holland H., Turekian K. (ed.) // Treatise on Geochemistry (Second Edition). 2014. V. 11. P. 573–605.
- Bombach P., Richnow H.H., Kästner M., Fischer A. Current approaches for the assessment of *in situ* biodegradation // Applied microbiology and biotechnology. 2010. V. 86. P. 839–852.
- Bosch J., Heister K., Hofmann T., Meckenstock R.U. Nanosized iron oxide colloids strongly enhance microbial iron reduction // Applied and environmental microbiology. 2010. V. 76. N. 1. P. 184–189.
- Flynn T.M., Sanford R.A., Bethke C.M. Attached and suspended microbial communities in a pristine confined aquifer // Water resources research. 2008. V. 44. N. 7. P. 1–7.
- Goldscheider N., Hunkeler D., Rossi P. Review: Microbial biocenoses in pristine aquifers and an assessment of investigative methods // Hydrogeology Journal. 2006. V. 14. N. 6. P. 926–941.
- Griebler C., Lueders T. Microbial biodiversity in groundwater ecosystems // Freshwater biology. 2009. V. 54. P. 649–677.
- Griebler C., Mindl B., Slezak D., Geiger-Kaiser M. Distribution patterns of attached and suspended bacteria in pristine and contaminated shallow aquifers studied with an *in situ* sediment exposure microcosm // Aquatic microbial ecology. 2002. V. 28. N 2. P. 117–129.



25. Jiménez N., Richnow H.H., Vogt C., Treude T., Krüger M. Methanogenic hydrocarbon degradation: evidence from field and laboratory studies // *J. of molecular microbiology and biotechnology*. 2016. V. 26. P. 227–242.
26. Komlos J., Kukkadapu R.K., Zachara J.M., Jaffe P.R. Biostimulation of iron reduction and subsequent oxidation of sediment containing Fe-silicates and Fe-oxides: Effect of redox cycling on Fe (III) bioreduction // *Water research*. 2007. V. 41. N 13. P. 2996–3004.
27. Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction // *Advances in microbial physiology*. 2004. V. 49. P. 219–286.
28. Lueders T. The ecology of anaerobic degraders of BTEX hydrocarbons in aquifers // *FEMS Microbiology Ecology*. 2017. V. 93. N. 1. P. 220.
29. Meckenstock R.U., Elsner M., Griebler C., Lueders T., Stump C., Amand J., Agathos S.N., Albrechtsen H.-J., Bastiaens L., Bjerg P.L., Boon N., Dejonghe W., Huang W.E., Schmidt S.I., Smolders E., Sørensen S.R., Springael D., Breukelen B.M. Biodegradation: updating the concepts of control for microbial cleanup in contaminated aquifers // *Environmental science & technology*. 2015. V. 49. P. 7073–7081.
30. Magonigal J.P., Hines M.E., Visscher P.T. Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic processes / Holland H., Turekian K. (ed.) // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. 2014. V. 10. P. 273–359.
31. Walt W.M.Jr. Comparisons of geochemical signatures of biotransformation of fuel hydrocarbons in groundwater // *Environmental monitoring and assessment*. 1999. V. 59. P. 257–274.
32. Widdel F., Knittel K., Galushko A. Anaerobic hydrocarbon-degrading microorganisms: an overview / Timmis K.N. (ed.) // *Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010. P. 1997–2021.
4. Galitskaya, I.V., Pozdnyakova, I.A. *K probleme zagryazneniya podzemnykh vod i porod zony aeratsii nefteproduktami i PAU na gorodskikh territoriyakh* [Contamination of groundwater and unsaturated zone deposits with oil products and PAH in urban areas]. *Geoekologiya*, 2011, no. 4, pp. 337–343. (in Russian)
5. *Gidrogeologiya SSSR. Tom XXIII. Khabarovskii krai i Amurskaya oblast'*. [Hydrogeology of the USSR. Volume XXIII. Khabarovsk and Amur areas]. Moscow, Nedra Publ., 1971, 514 p. (in Russian)
6. Zektser, I.S. *Podzemnye vody kak komponent okruzhayushchei sredy* [Groundwater as the environment component]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2001, 328 p. (in Russian)
7. Kulakov, V.V. *Mestorozhdeniya presnykh podzemnykh vod Priamur'ya*. [Fresh groundwater deposits in Amur region]. Vladivostok, DVO AN SSSR Publ., 1990, 152 p. (in Russian)
8. Liverovskii, Yu.A. *Soils. Yuzhnaya chast' Dal'nego Vostoka* [The southern part of Far East]. Moscow, Nauka Publ., 1969, pp. 159–206. (in Russian)
9. Makhinova, A.F., Makhinov, A.N., Kuptsov, A.V.A., Shuguan, Lyu, Ermoshin, V.V. *Landshaftno-geokhimicheskoe raionirovanie basseina r. Amur (Rossiiskaya chast')* [Landscape geochemical zoning of the Amur River basin]. *Tikhookeanskaya geologiya*, 2014, vol. 33, no. 2, pp. 76–89. (in Russian)
10. Putilina, V.S. *Migratsiya zagryaznyayushchikh organicheskikh soedinenii v podzemnye vody* [Migration of organic pollutants to groundwater]. *Geoekologiya*, 2003, no. 4, pp. 309–317. (in Russian)
11. Putilina, V.S., Galitskaya, I.V., Yuganova, T.I. *Protsessy biokhimicheskoi degradatsii neftyanykh uglevodородов v zone aeratsii i podzemnykh vodakh* [Processes of biochemical degradation of oil hydrocarbons in the unsaturated zone and groundwater]. *Geoekologiya*, 2018, no. 3, pp. 43–55. (in Russian)
12. Tikhonova, T.V., Popov, V.O. *Strukturnye i funktsional'nye issledovaniya mul'tigomovykh tsitokhromov c, вовлеченных в экстраклеточный транспорт электронов в протессах dissimilyatornoi bakterial'noi metalloreduktsii* [Structural and functional studies of multiheme cytochromes c involved in extracellular transport of electrons in dissimilator bacterial metal reduction]. *Uspekhi biologicheskoi khimii*, 2014, vol. 54, pp. 349–384. (in Russian)
13. Trufanov, A.I. *Formirovanie zhelezistykh podzemnykh vod* [Formation of ferrous groundwater]. Moscow, Nauka, 1982, 133 p. (in Russian)
14. Shvets, V.M. *Vodorastvorennnye organicheskie veshchestva i otsenka ikh vliyaniya na kachestvo pi'evykh podzemnykh vod* [Aqueous organic substances and the assessment of their impact on the quality of drinking groundwater]. *Geoekologiya*, 2016, no. 1, pp. 43–49. (in Russian)

## REFERENCES

1. Arkhipov, B.S., Kozlov, S.A. *Zagryaznenie podzemnykh vod na territorii Dal'nevostochnogo federal'nogo okruga* [Contamination of groundwater at the territory of Far east Federal okrug]. *Razvedka i okhrana neдр*, 2007, no. 7, pp. 86–88. (in Russian)
2. Arkhipov, G.I., Kulish, E.A., Kulish, L.I., Merkur'ev, K.M., Frumkin, I.M. *Zheleznye i margantsevye rudy Dal'nego Vostoka* [Ferrous and manganese ores in the Far east]. Vladivostok, DVNTs AN SSSR Publ., 1985, 296 p. (in Russian)
3. Vodyanitskii, Yu.N., Trofimov, S.Ya., Shoba, S.A. *Vliyaniye Fe(III) na biodegradatsiyu nefiti v pereuvlazhnennykh pochvakh i osadkakh* [Influence of Fe(III) on oil biodegradation in overmoistened soils and sediments]. *Pochvovedenie*, 2015, no. 7, pp. 877–886. (in Russian)

15. Adekunle, A.S., Oyekunle, J.A.O., Ojo, O.S., Maxakato, N.W., Olutona, G.O., Obisesan, O.R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon levels of groundwater in Ife north local government area of Osun state, Nigeria. *Toxicology Reports*, 2017, vol. 4, pp. 39–48.
16. Banwart, S.A., Thornton, S.F. Natural attenuation of hydrocarbon compounds in groundwater. Timmis, K.N. (ed.). *Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010, pp. 2473–2486.
17. Bauer, R.D., Rolle, M., Bauer, S., Eberhardt, C., Grathwohl, P., Kolditz, O., Meckenstock, R.U., Griebler, C. Enhanced biodegradation by hydraulic heterogeneities in petroleum hydrocarbon plumes. *Journal of contaminant hydrology*, 2009, vol. 105, pp. 56–68.
18. Bjerg, P.L., Albrechtsen, H.J., Kjeldsen, P., Christensen, T.H., Cozzarelli, I.M. The biogeochemistry of contaminant groundwater plumes arising from waste disposal facilities. Holland, H., Turekian, K. (eds.) *Treatise on geochemistry*, 2014, vol. 11, pp. 573–605.
19. Bombach, P., Richnow, H.H., Kästner, M., Fischer, A. Current approaches for the assessment of *in situ* biodegradation. *Applied microbiology and biotechnology*, 2010, vol. 86, pp. 839–852.
20. Bosch, J., Heister, K., Hofmann, T., Meckenstock, R.U. Nanosized iron oxide colloids strongly enhance microbial iron reduction. *Applied and environmental microbiology*, 2010, vol. 76, no.1, pp. 184–189.
21. Flynn, T.M., Sanford, R.A., Bethke, C.M. Attached and suspended microbial communities in a pristine confined aquifer. *Water resources research*, 2008, no. 7, pp. 1–7.
22. Goldscheider, N., Hunkeler, D., Rossi, P. Review: Microbial biocenoses in pristine aquifers and an assessment of investigative methods. *Hydrogeology Journal*, 2006, vol.14, no. 6, pp. 926–941.
23. Griebler, C., Lueders, T. Microbial biodiversity in groundwater ecosystems. *Freshwater biology*, 2009, vol. 54, pp. 649–677.
24. Griebler, C., Mindl, B., Slezak, D., Geiger-Kaiser, M. Distribution patterns of attached and suspended bacteria in pristine and contaminated shallow aquifers studied with an *in situ* sediment exposure microcosm. *Aquatic microbial ecology*, 2002, vol. 28, no. 2, pp. 117–129.
25. Jiménez, N., Richnow, H.H., Vogt, C., Treude, T., Krüger, M. Methanogenic hydrocarbon degradation: evidence from field and laboratory studies. *Journal of molecular microbiology and biotechnology*. 2016, vol. 26, pp. 227–242.
26. Komlos, J., Kukkadapu, R.K., Zachara, J.M., Jaffe, P.R. Biostimulation of iron reduction and subsequent oxidation of sediment containing Fe-silicates and Fe-oxides: Effect of redox cycling on Fe (III) bioreduction. *Water research*, 2007, vol. 41, pp. 2996–3004.
27. Lovley, D.R., Holmes, D.E., Nevin, K.P. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction. *Advances in microbial physiology*. 2004, vol. 49, pp. 219–286.
28. Lueders, T. The ecology of anaerobic degraders of BTEX hydrocarbons in aquifers. *FEMS microbiology ecology*, 2017, vol. 93, no. 1. Fiw220.
29. Meckenstock, R.U., Elsner, M., Griebler, C., Lueders, T., Stumpp, C., Aamand, J., Agathos, S.N., Albrechtsen, H.-J., Bastiaens, L., Bjerg, P.L., Boon, N., Dejonghe, W., Huang, W.E., Schmidt, S.I., Smolders, E., Sørensen, S.R., Springael, D., Breukelen, B.M. Biodegradation: updating the concepts of control for microbial cleanup in contaminated aquifers. *Environmental science & technology*, 2015, vol. 49, pp. 7073–7081.
30. Megonigal, J.P., Hines, M.E., Visscher, P.T. Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic processes. Holland H., Turekian K. (ed.) *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. 2014, vol. 10, pp. 273–359.
31. Walt, W.M.Jr. Comparisons of geochemical signatures of biotransformation of fuel hydrocarbons in groundwater. *Environmental monitoring and assessment*, 1999, vol. 59, pp. 257–274.
32. Widdel, F., Knittel, K., Galushko, A. Anaerobic hydrocarbon-degrading microorganisms: an overview. Timmis K.N. (ed.) *Handbook of hydrocarbon and lipid microbiology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010, pp. 1997–2021.

# THE INFLUENCE OF FE(III) AND MN(IV) ON THE BIOTRANSFORMATION OF HYDROCARBONS IN GROUNDWATER

© 2019 N. K. Fisher

*Institute of Water and Ecology Problems, Far Eastern Branch, Russian Academy of Science,  
ul. Dikopol'tseva, 56, Khabarovsk, 680000 Russia  
E-mail: fisher@ivep.as.khb.ru*

According to the thermodynamic ladder, microorganisms in groundwater use electron acceptors consistently – for transformation of pollution from the pollution plume edge to its core. However, some researchers come to the conclusion that only methanogenic biotransformation of pollution or reduction of Fe(III) and Mn(IV) from the solid phase can occur in the plume, and due to the kinetic factor microorganisms use electron acceptors from the aqueous phase ( $O_2$ ,  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$ ) only on the edge of the pollution plume. The purpose of the research was to determine whether microorganisms use Fe(III) and Mn(IV) as acceptors of electrons for hydrocarbons transformation in groundwater in the northern part of the Middle Heilongjiang-Amur River basin aquifer. In the study area, both lenses of petroleum-hydrocarbons (non-aqueous phase liquids) on the surface of groundwater (up to 2.5 m) and high concentrations of dissolved hydrocarbons (up to 1000 mg/l) are noted. Microbiological processes were assessed *in situ* by the method of geochemical indicators. The most active biogeochemical processes occurred during the spring-summer rise of groundwater level. The seasonal increasing of level led to the entry of Fe(III) and Mn(IV) into the pollution plume and activation of the microbiological processes of its reduction. Microorganisms mostly use electron acceptors from the solid phase – Fe(III) and Mn(IV), but not  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  from the aqueous phase. This is confirmed by the close correlation of  $HCO_3^-$  formation and that of Fe(II) and Mn(II) in groundwater ( $r^2$  up to 0.93). This says that for the groundwater self-purification the kinetic factor rather than thermodynamic one is decisive; and microorganisms use electron acceptors that are currently available. As a result of microbiological pollution destruction, the content of Fe(II) in groundwater increased up to 100 mg/l, Mn (II) – up to 16 mg/l, which exceeds the natural background 4 and 8 times, respectively. This was also because the regional geochemical background of the study area (Amur River basin) forms Fe and Mn.

**Keywords:** *groundwater, hydrocarbons, geochemical indicators, electron acceptors, Fe (III), Mn (IV), Middle Heilongjiang-Amur River basin aquifer.*

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019321-31>