

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МАРГАНЦА, ИХ СОДЕРЖАНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ В ПРЕСНОВОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ (аналитический обзор)

М. В. Мартынова

Институт водных проблем РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Губкина, 3

Поступило в редакцию 23 декабря 2011 г.

Обсуждены формы нахождения Mn и их содержание в твердой фазе и паровом растворе пресноводных отложений. Рассмотрены механизмы окислительно-восстановительных процессов с участием Mn. Обобщены данные о содержании Mn в пресноводных конкрециях.

Ключевые слова: донные отложения, марганец, редокс-процессы, конкреции.

ВВЕДЕНИЕ

Марганец играет важную роль в биотическом круговороте веществ и энергии в водоеме. В отсутствие Mn(II) в растениях невозможен фотосинтез. Mn(II) может заменять Mg(II) в комплексах с ДНК, при этом процессы матричного синтеза продолжают, но дают иные продукты. Окислы Mn(III, IV) и комплексы растворенного Mn(III) являются самыми сильными, после кислорода, окисляющими агентами. При pH 7 они катализируют реакции полимеризации органических соединений, воздействуя на процессы гумусообразования, окисляют гумусовые и фульвовые кислоты до биодоступных низкомолекулярных органических соединений. Прочно фиксируя в своей решетке ряд тяжелых металлов и микроэлементов (Co, Ni, Ba и др.), окислы Mn влияют на их судьбу в водоеме.

Первичным источником Mn являются вулканические породы и обломочные ледниковые отложения. Накапливаясь на дне водоемов в твердой фазе отложений, соединения марганца трансформируются, частично переходят в поровый раствор, перераспределяются по профилю отложений, поступают в придонную воду, выпадают в форме аутигенных минералов как внутри отложений, так и на их поверхности. Механизмы трансформации и перераспределения Mn в верхних слоях отложений

сопряжены с физическими, химическими и биологическими процессами и активно исследуются. Масса публикаций, разносторонне освещающих судьбу Mn в пресноводных и морских отложениях, и отсутствие их обобщений в русскоязычной литературе последнего десятилетия, побудили автора к написанию небольшого аналитического обзора.

Химические свойства и основные формы нахождения Mn в твердой фазе отложений

Марганец является 25-м элементом в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева и образует химические связи за счет орбиталей как внешнего, так и предвнешнего квантовых слоев. Mn способен существовать в нескольких валентных состояниях и иметь степени окисления от 0 до +7. Кислая среда способствует образованию катионов Mn(II), а сильно-щелочная среда – анионных комплексов Mn(VI). В нейтральной среде (а также слабокислой и слабощелочной) в аэробных условиях образуются производные Mn(IV) (чаще всего MnO₂). Для химии Mn очень характерны окислительно-восстановительные реакции. С ростом степени окисления у марганца возрастает тенденция к образованию анионных комплексов, и усиливается характер их бинарных соединений [1].

В природе Mn встречается в трех валентных состояниях: Mn(II), Mn(III) и Mn(IV). В

биологических системах реализуются только два валентных состояния: Mn(II) и Mn(III). Двухвалентный марганец существует только в растворенном состоянии, трехвалентный – как в растворенном состоянии, так и в твердой фазе, четырехвалентный – только в твердой фазе.

Незакомплексованный ион Mn(III) в водных растворах неустойчив. Он окисляет воду, так что при этом образуются Mn(II) и кислород. Многие комплексы Mn(III) вполне устойчивы (например, оксалатный комплекс $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$) [2]. Основная часть Mn(III)-оксидов в твердой фазе может формироваться вначале (в течение нескольких часов или дней) как результат абиотического автокаталитического окисления Mn(II) на окисных поверхностях Mn(IV). Быстрое бактериальное окисление Mn(II) до Mn(IV) объясняет преобладание Mn(IV) в водных средах. Mn^{2+} , находясь в растворе, является слабым восстановителем. В форме MnO_2 и $MnOOH$ марганец – сильный окислитель.

Кларк Mn в земной коре составляет 0.098%, в почвах – 0.085%. В почвах марганец не ассоциирует с алюмосиликатами, что характерно для железа, а в виде частиц оксидов концентрируется в песчано-пылевой фракции. При pH < 8 даже в случае высоких концентраций Mn его осаждение из раствора происходит крайне медленно и только при участии Mn-окисляющих микроорганизмов [3].

Различают следующие формы нахождения Mn в природе: в виде первичных и вторичных минералов, оксидов и гидроксидов, карбонатов, органического вещества, трудно растворимых солей, а также в легко растворимых и адсорбированных формах.

Распространенными соединениями Mn являются его окислы (оксиды), встречающиеся в виде следующих минералов: манганозит MnO и пирохроит $MnO \cdot H_2O$ или $Mn(OH)_2$, где марганец двухвалентен, браунит Mn_2O_3 и манганит $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ или $MnOOH$, где он трехвалентен, пиролюзит MnO_2 , где марганец четырехвалентен, гаусманит Mn_3O_4 – смесь двух- и четырехвалентного Mn [4].

Двуокись Mn (MnO_2) – конечный продукт окисления Mn(II), а также результат диспропорционирования¹ растворенных комплексов Mn(III) [5].

¹ Диспропорционирование – одновременное участие элемента в процессах окисления и восстановления: $2Mn^{III} + 2H_2O \rightarrow Mn^{II} + MnO_{2(r)} + 4H^+$.

В водном растворе двуокись Mn непременно формирует относительно стабильный гидроокисный коллоид игольчатой формы. MnO_2 , как и большинство гидроокислов металлов, имеет большую поверхность, величина которой, в зависимости от его полиморфной модификации, составляет $150 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для γ - MnO_2 и $300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для δ - MnO_2 [6].

Поверхностно связанные водород- и гидроксид-ионы могут обмениваться на поверхности MnO_2 в ответ на изменения относительной активности этих ионов в растворенной фазе. Так как ионы H^+ и OH^- являются потенциал-определяющими, поверхностный заряд MnO_2 определяется величиной pH раствора. Внутри диапазона pH 5–11 коллоидный водный диоксид (золь) марганца проявляет чистый отрицательный поверхностный заряд и наиболее устойчив при pH 7. Органические коллоиды не влияют на его устойчивость. Кремнезем осаждает золи Mn только в присутствии Ca^{2+} [7].

Другие минералы двуокиси Mn, найденные в донных отложениях и почвах, включают тодоркит $(Mn^{2+}, Ca)Mn_3^{4+}O_7 \cdot nH_2O$, бернессит $(Na, Ca, K)_{0.6} (Mn^{4+}Mn^{3+})_2O_4 \cdot 15H_2O$, вернадит $(Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca, Na) \cdot (O, OH)_2 \cdot nH_2O$ и голландит $Ba(Mn^{2+}Mn^{4+})_8O_{16}$ [7, 8].

Помимо окислов, в морских и пресноводных отложениях нередко встречается карбонат Mn – родохрозит или марганцевый шпат $MnCO_3$, обычно в изоморфных смешениях с Fe, Ca, Mg. В анаэробных средах в диапазоне pH от нейтральных до щелочных значений он является главной минеральной фазой Mn. Скорость его образования увеличивается при повышении парциального давления CO_2 и убывает при увеличении концентрации фульвовой кислоты (в случае постоянного уровня пересыщения) [9]. Обогащенный кальцием родохрозит найден в отложениях центральной части Балтийского моря [10]. В донных отложениях пролива Лонг Айсланд поровый раствор также пересыщен по отношению к $MnCO_3$ [11]. В о. Бальдег (Швейцария), родохрозит выпадает из воды [12]. В оз. Мичиган родохрозит формируется в донных отложениях [13]. Родохрозит является основным минералом Mn в почвах промышленно-загрязненного ветланда Франции [14]. В почвах и донных отложениях мангровых зарослей Бразилии также преобладает карбонатная форма Mn [15].

В литературе обсуждается вопрос о существовании в анаэробных пресноводных отложениях алабандина (или марганцевой обманки) – сульфида MnS . В отложениях глубоководной части Женевского озера обнаружено перенасыщение порового раствора относительно MnS . Здесь содержание общей серы в отложениях достигало 2%, однако сам минерал не был найден [16]. В швейцарских озерах Бальдег и Грайфен также нет доказательств выпадения MnS из порового раствора, несмотря на перенасыщение последнего этим соединением [17]. В донных отложениях с высоким отношением $Mn(II)/Fe(II)$ в зоне формирования макинавита (FeS) встречается макинавит с содержанием нескольких мольных процентов MnS . По-видимому, MnS образовался путем адсорбции $Mn(II)$ на макинавите. Величина этой адсорбции убывает с ростом солёности порового раствора [18]. В отложениях меромиктического о. Суигетсу (Япония) Mn включен в сульфиды Fe , такие как пирит (FeS_2) [19]. Все морские поровые воды перенасыщены по отношению к MnS_2 [11]. Таким образом, некоторое количество сульфидов марганца, встречающихся в пресноводных отложениях, едва ли является следствием их выпадения из порового раствора даже в случае его перенасыщения относительно этих соединений. Скорее это результат сорбции Mn сульфидами железа или его соосаждения с ними.

Помимо минералов, в твердой фазе отложений различают формы нахождения Mn , выделяемые последовательными химическими экстракциями. Наиболее распространен метод последовательных экстракций, разработанный Тессиром (Тессьером, Тесье) для изучения форм нахождения тяжелых металлов (ТМ). Этот метод имеет ряд недостатков: неполное растворение фаз-носителей, растворение второстепенных геохимических фаз, неполное удаление растворенных металлов за счет реадсорбции, переосаждения или изменения степени окисления элемента. Сравнение 3-х методов экстракции тяжелых металлов из морских отложений показало, что Тессир дает самые низкие величины в кислотнорастворимой и окисной фракциях [20]. Поэтому, а также ориентируясь на требования конкретных исследований, многие авторы используют его модификации, фракции в которых нередко трудно сопоставимы. Обычно определяют несколько основных компонентоносителей ТМ (в том числе Mn): карбонаты,

окислы и гидроокислы железа и марганца, глинистые минералы и гумусовые вещества (органическое вещество) [21].

При последовательных экстракциях выделяют также обменную и адсорбированную фракции. Обменная фракция представлена катионами Mn , которые связаны электростатическими силами с твердой фазой отложений (глинами, органическим веществом, окислами и гидроокислами Al , Fe , Mn). В адсорбированной фракции Mn удерживается на поверхности аморфных пленок окислов Fe , Al , Mn , кремнезема, алюмосиликатов и слабо окристаллизованных пленок окислов, карбонатов, фосфатов.

В табл. 1 представлены некоторые результаты, характеризующие формы нахождения Mn по Тессиру или его модификациям. Несмотря на разнородность сведений, объекты табл. 1 можно сгруппировать. Соединения Mn , связанного с сульфидами, карбонатами и органическим веществом, преобладают в отложениях водохранилища Рыбник, используемого для охлаждения воды, и в отложениях морской лагуны. В донных отложениях озер Гореки и Женевского преобладают соединения Mn с карбонатами. В карбонатной фазе отложений оз. Женевского заключено 50–80% общего Mn . В отложениях австралийского эстуария и р. Рейн много адсорбированного, а оз. Кейнджи и французского ветланда – обменного Mn . Наконец, в донных отложениях днепровских водохранилищ, как и в американском ветланде, преобладает Mn , связанный с оксидами и гидроксидами Fe и Mn .

Высокое содержание Mn , связанного с сульфидами в илах водохранилища Рыбник (табл. 1), в [22] не обсуждается. Однако можно предположить, что его воды содержат много сульфатов (водоем – охладитель ТЭЦ), которые в анаэробной среде восстанавливаются до сероводорода, а тот взаимодействует с окислами Fe : $3H_2S + 2FeOOH \rightarrow FeS + FeS_2 + 4H_2O$. Mn порового раствора, образующийся при анаэробном окислении сероводорода окислом MnO_2 , согласно реакции: $H_2S + 4MnO_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4Mn^{2+} + 6OH^-$, сорбируется сульфидами Fe . Аналогичные процессы могут происходить и в отложениях итальянской морской лагуны, приводя к повышенному содержанию в них сульфидов Mn . Выказанная гипотеза согласуется с направлением изменений содержания форм Mn в водохранилище

Таблица 1. Формы нахождения Mn в твердой фазе донных отложений водоемов, определенные методом последовательных экстракций по Тессину или его модификациям

Водоем	Содержание в донных отложениях												Ссылка	
	Mn _{общ}		Mn _{обм}		Mn _{адсорб}		Mn _{орг}		Mn _{карб}		Mn _{сульфид}			ОВ, %
	МГ КГ ⁻¹	МГ КГ ⁻¹	МГ КГ ⁻¹	% ^a	МГ КГ ⁻¹	%	МГ КГ ⁻¹	%	МГ КГ ⁻¹	%	МГ КГ ⁻¹	%		
Водохранилище Рыбник, Польша [22]														
До аэрации	2336.4	173.6	7.3	11.4	0.5	548.3	26.9	681.0	28.7	922.5	38.9	26.9		
В ходе аэрации	1906.4	141.9	6.0	16.1	0.7	458.0	26.9	585.9	24.3	704.5	29.7	-		
Днепровские водохранилища, Украина, (с рис.):	Mn _{общ}	Mn _{обм}	Mn _{окислов}	Mn _{орг}	Mn _{карб}	Mn _{остат}	ОВ, %							
Киевское	3450 ^b	-	2.0	-	76.0	-	10.0	-	8.0	-	4.0	6.5		
Каневское	-	-	1.0	-	88.0	-	9.0	-	2.0	-	<1	11.3		
Кременчугское	2575 ^b	-	<1	-	90.0	-	10.0	-	<1	-	<1	9.7		
Запорожское	2920 ^b	-	<1	-	93.0	-	6.0	-	<1	-	<1	9.5		
Каховское	1905 ^в	-	2.0	-	94.0	-	3.0	-	<1	-	<1	11.1		
о. Гореки, Польша	-	-	11	-	31	-	6.1	-	41	-	9.9	-		
о. Женеvское, Швейцария	-	-	-	-	30	-	<10	-	50-80	-	60	-		
р. Рейн, Германия	5830	-	-	-	32.4	-	3.8	-	-	-	-	-		
Эстуарий реки, Австралия	-	100	-	300	-	15	-	-	-	110	-	-		
Ветланд, Франция	1400-1700	53-1150	-	24-175	-	8.4-60	-	46-542	-	0.8-10	-	13.0		
Морская лагуна, Италия	656	7.9±7.8	7.2	136±3.1	20.7	159±0.36	24.2	178±2.9	27.1	175±0.81	26.7	-		
о. Кейнджи, Нигерия	55-116	-	27-50	-	23-30	-	15-29	-	-	-	-	-		
Ветланд, США	600	130	22	200	33	100	17	120	20	50	8	60		

^a % от Mn_{общ} ввиду, кроме ОВ (органическое вещество). ^b Прочерк означает отсутствие данных.

Рыбник в ходе аэрации его вод (табл. 1). При аэрации вод происходит окисление сульфидов Fe в верхних слоях ила (глубина проникновения O₂ в илистые отложения 0.7 см [31] и более). Часть связанного с ними Mn высвобождается и переходит в поровый раствор, поэтому содержание сульфидного Mn уменьшается. В ходе аэрации заметно уменьшается содержание карбонатного марганца (Mn_{карб}) и суммарное содержание Mn в илах. По-видимому, при усилении деструкции органического вещества в верхнем слое отложений, понижается их pH, и растворяется часть карбонатов Mn. При этом Mn(II) поступает в поровый раствор, откуда переходит в воду.

Содержание в отложениях Mn в карбонатной форме (родохрозит) характерно, в первую очередь, для карбонатных озер, там, где происходит выпадение CaCO₃ из воды. Женевское о. не является исключением, как, возможно, и польское оз. Гореки. В почвах французского ветланда, по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии, основной формой Mn в течение всего года также остается родохрозит. Авторы полагают, что карбонаты Mn развиваются на оксидных и силикатных пленках почвы [14].

Общее содержание Mn в мелкозернистых песках нигерийского озера значительно меньше, чем в других объектах. Большое относительное содержание обменного Mn в отложениях свидетельствует о высокой реактивности его соединений [30]. Рост относительного содержания наиболее подвижной фракции отмечен на станциях с меньшим содержанием глинистых частиц. Последнее совпадает с представлениями о концентрировании Mn в песчано-пылевой фракции почв [3, 8].

В днепровских водохранилищах основной формой нахождения Mn являются его соединения, связанные с окислами Fe и Mn, что характерно для некарбонатных водоемов умеренной климатической зоны с низким содержанием органического вещества. Окислы Mn плохо сорбируются отрицательно заряженными слоистыми силикатами, так как в широком диапазоне pH они обладают отрицательным зарядом (см. выше). Поэтому марганец отложений не ассоциируется с алюмосиликатами. В водных системах глины существуют как субстрат, покрытый окислами металлов или органическим веществом [28].

Исключение составляют смешанно-слоистые иллит-сметитовые минералы способные закреплять большое количество Mn [3].

Считается, что содержание органического Mn (связанного с органическим веществом), как и силикатного Mn (связанного с глинами) в донных отложениях обычно невелико. Это объясняют тем, что Mn²⁺ образует комплексные соединения преимущественно с HCO₃⁻, SO₄²⁻ и фосфатами, а не с органическими соединениями. В Женевском о. органическая и обменная фазы в сумме составляют менее 10% общего Mn. Сходные величины отмечены в днепровских водохранилищах (табл. 1). Однако в отложениях водохранилища Рыбник, итальянской лагуны и нигерийского озера содержание Mn, связанного с органическим веществом, в 2–3 раза больше – 27–29% общего Mn (табл. 1). Такую же величину (24–27%) приводят другие исследователи, характеризующие долю органических комплексов в валовом содержании Mn²⁺ [32, 33]. В 90-е годы прошлого века было признано, что комплексация растворенного Mn органическими соединениями может иметь важные последствия для цикла Mn на аэробно-анаэробной границе раздела [5].

В табл. 1 содержание органического вещества в отложениях днепровских водохранилищ (глинистые илы) приведено по данным более ранних исследований, в отложениях большинства других объектов подобные сведения отсутствуют. Этот факт тем более удивителен, что авторы обычно упоминают о том, что трансформация соединений элементов обеспечивается почти исключительно деятельностью микроорганизмов. Интенсивность этой деятельности напрямую зависит от состава и содержания органического вещества.

В отложениях американского ветланда преобладает фракция, связанная с окислами Fe и Mn, и очень мало остаточного Mn при высоком содержании органического вещества (60%). Относительное содержание Mn_{орг} при этом сравнительно невелико. Возникает вопрос об идентичности форм нахождения и механизмов образования Mn, связанного с органическим веществом в донных отложениях разных водоемов и увлажненных территорий.

Метод последовательных экстракций Mn из отложений очень трудоемок. Поэтому нередко исследователи довольствуются оценкой содержа-

ния в донных отложениях водоемов двух-трех форм нахождения Mn: общей, переходящей в кислотную вытяжку (0.1 н. H₂SO₄ или 10% HCl) и содержащуюся в поровом растворе. Полагают, что кислотноэкстрагируемый Mn характеризует содержание в твердой фазе отложений всех подвижных, (т. е., доступных для биоты) форм. Соотношение экстрагируемой и растворенной форм Mn в отложениях позволяет получить представление об изменениях его подвижности как внутри одного водоема, так и от одного водоема к другому.

Исследователи, считающие достаточным для своих целей определение минеральных соединений Mn, традиционно используют параллельные (или последовательные) вытяжки – оксалатную и дитионитную или цитрат-дитионит-бикарбонатную. По аналогии с почвами, полагают, что оксалатная вытяжка извлекает из донных отложений преимущественно аморфные соединения Mn, дитионитная – сумму аморфных и кристаллических соединений. Добавление к оксалатной и дитионитной вытяжкам пирофосфатной (перед двумя предыдущими) позволяет определять органические формы нахождения Mn в отложениях. Избирательность этих вытяжек также довольно условна, однако во многих случаях они дают неплохие результаты.

Использование указанных вытяжек при изучении донных отложений семи английских озер [34] показало, что относительное содержание аморфного Mn в них сходно и составляет 22–26% от общего (в данном случае суммарного) Mn. При этом абсолютное содержание аморфного Mn в отложениях семи озер различается в несколько раз – от 0.09 до 0.27 мг г⁻¹. Относительное содержание в илах Mn, связанного с органическим веществом, составляет 9–35% от общего Mn (0.03–0.37 мг г⁻¹), мало отличаясь от данных по отложениям водоемов в табл. 1. Между формами Mn существуют значимые ($\geq 95\%$) связи: $Mn_{орг} \frac{0.97}{0.77} Mn_{аморф} \frac{0.77}{0.90} Mn_{крист} \frac{0.90}{0.82} OB \frac{0.82}{Mn_{\Sigma}}$ (цифры над чертой показывают величину коэффициента корреляции). Содержание в илах Mn_{крист} прямо связано с содержанием органического вещества (ОВ), что нельзя интерпретировать, как следствие притока обоих веществ с водосбора, так как значимая связь между ОВ и кристаллическим Fe в отложениях тех же озер отсутствует [35]. Можно лишь предположить, что рост содержания органического вещества в отложениях усиливает

аутигенное минералообразование с участием Mn. Между содержанием в отложениях ОВ и Mn_{орг} нет значимой связи, хотя для Fe_{орг} она выявлена [35]. Следовательно, механизмы образования Fe, связанного с органическим веществом иные, чем для Mn_{орг}. Значимая связь между аморфной и кристаллической формами Mn при отсутствии ее для тех же форм Fe свидетельствует о бóльшей доступности Mn_{крист} для его бактериальной трансформации, чем Fe_{крист}. Вывод, возможно, не нов, но указывает на то, что использованные методы фракционирования форм Mn в отложениях дают реальные, сопоставимые результаты.

Поровый раствор

Марганец порового раствора – следствие бактериальной трансформации Mn твердой фазы отложений (в первую очередь его наиболее подвижных форм). Концентрация Mn в поровом растворе илистых отложений разных водоемов изменяется в диапазоне 0.04–74.5 мг л⁻¹ при содержании Mn в твердой фазе от 0.01 до 5.6% (табл. 2). Содержание Mn в отложениях норвежского о. Нордбитъернет (5.6%) соответствует такому в железомарганцевых корках и конкрециях (см. далее), хотя Mn находится здесь в рассеянном состоянии. Концентрацию Mn в поровом растворе этого озера не определяли. В период стагнации озера в анаэробных слоях воды она достигала 50–70 мг л⁻¹ [39]. Учитывая, что органическое вещество является сильным восстановителем для Mn(IV) [33] (в случае его бактериального восстановления), и его содержание в отложениях озера довольно высоко (24%), можно ожидать не менее высоких концентраций Mn в поровом растворе.

Высокая концентрация Mn (60 мг л⁻¹) обнаружена в 6 см зоне выше и ниже границы раздела вода–донные отложения французского ветланда (табл. 2) и характеризует перенасыщение сред относительно родохрозита [14].

Соотношение между концентрацией Mn в поровом растворе (Mn_{пр}) и его содержанием в твердой фазе отложений (Mn_{тф}) колеблется приблизительно в том же диапазоне, что концентрация Mn_{пр} и составляет 0.03–60.0 (табл. 2). При этом высокие (или низкие) концентрации Mn_{пр} не всегда соответствуют таковым Mn_{тф}.

Сведений о связи между содержанием Mn в поровом растворе и твердой фазе отложений

Таблица 2. Содержание Mn в твердой фазе и поровом растворе верхних см отложений разных водоемов

Водоем	Твердая фаза, Mn, мг г ⁻¹		Поровый раствор, Mn, мг л ⁻¹	Автор	Mn _{пр} ^а /Mn _{тф}
	общий	Fe/Mn			
Озера					
Пуннус-Ярви (Красное), Россия	1.8	3.2	12–32	[36]	≥6.7
Женевское	2.0		20.0	[16]	10
Цугерзее, Швейцария	0.73		До 7.0	[37]	~0.09
Бальдеггерзее, то же	–		До 18.2	То же	
Ли́ла Улевифьерден, Швеция	>10		3.3–40.0	[38]	–
Нордбитьернет, Норвегия	56.0	3.3	–	[39]	–
Ростене Миэ, Англия	8.1		22.5	[40]	2.8
Малет, США	~1.4	14.3	0.04	[41]	0.03
Мендота, то же	1.3	0.06	–	[42]	–
Фельдзее, Германия	1.5–1.8		3.0–7.7	[43]	~6.5
Урзее, то же	0.13		0.4	То же	3.1
Шарлотта,	17.0		0.66	[44]	0.04
Хаджибейский лиман, Украина	0.88		6.6	[24]	7.5
Водохранилища					
Можайское, Россия	0.1–9.5 ^б	–	30.0–74.5	[45]	4.9 ^в
Киевское, Украина	2.1	–	5.1	[24]	2.4
Дубоссарское, Молдова	0.6	–	0.11–0.18	[46]	~2.4
Ветланд, Франция	1.4–1.6	–	60.0	[14]	40

^а пр – поровый раствор, тф – твердая фаза отложений. ^б Mn_{общ} представлен Mn, экстрагируемым 0.1 н H₂SO₄. ^в среднегодовая величина.

немного. В донных отложениях бухты Грин, оз. Мичиган, в 12 из 30 кернов выявлена обратная связь, в 5 кернах – прямая, а в 13 кернах констатировано ее отсутствие [47]. Можно предположить, что существование или отсутствие связи между Mn_{пр} и Mn_{тф} обусловлено особенностями формирования конкреций (в отложениях бухты Грин были найдены железомарганцевые конкреции с высоким содержанием Mn, до 22 %).

В илах Можайского водохранилища внутригодовая связь между Mn_{пр} и Mn_{тф} обнаружена в слоях 0–2 и 10–15 см. В слоях 2–10 см она отсутствует [45]. Автор объясняет это свойствами структур, образующихся в разных слоях ила в ходе

трансформации и перераспределения вещества в отложениях. Вид связи между Mn_{пр} и Mn_{тф} в отложениях водохранилища в подледный период и во всю остальную часть года различен: в слое 0–2 см обратная связь меняется на прямую, в слое 10–15 см – наоборот, прямая связь в подледный период меняется на обратную в остальную часть года. Задерживаться на объяснении причин, по-видимому, не следует, так как этот вопрос подробно разбирается в статье [45], которая вполне доступна.

В поровом растворе отложений Киевского водохранилища основная часть растворенного Mn представлена незакомплексованными ионами, доля

которых составляет не менее 75–95 % общего Mn. Закомплексованный (органическими соединениями) Mn на 80–90% представлен комплексами с молекулярной массой 60–70 тыс. и >70 тыс. Да. В анаэробном гипolimнионе эвтрофного о. Фукамиике (Япония) около 40% растворенного Mn присутствует в органической форме с молекулярным весом органических веществ от 1000 до 50 000 Да [49]. Основная часть Mn в составе органо-минеральных соединений в почвах также связана с относительно высокомолекулярными фракциями [50]. Отмечена низкая устойчивость органических марганцевых комплексов [48].

До недавнего времени Mn порового раствора рассматривали исключительно как Mn(II). Исследования [51] показали, что в верхней части субоксидной зоны при окислении Mn(II) и в придонной субоксидной зоне посредством редукции $Mn^{(IV)}O_2$ образуется растворенный Mn(III). В каждом случае он стабилизирован неизвестными природными лигандами. Концентрация растворенного Mn(III) в Черном море составляла до 100% пула общего растворенного Mn (0.28 мг л⁻¹). В б. Чеспик (США) найдены микромолярные концентрации растворенного Mn(III). Авторы заключили, что Mn(III) широко распространен как в воде, так и на аэробно-анаэробных поверхностях донных отложений [51]. Не исключено, что он может образовываться при окислении Mn(II) и восстановлении Mn(IV) внутри морских и пресноводных отложений.

Растворенный Mn(III) – сильный окислитель, который может играть важную роль в биогеохимических процессах в природных средах. Mn(III) образует устойчивый комплекс с пирофосфатом при концентрациях Mn 0.28–550 мг л⁻¹ и нейтральном pH. Mn(III)-пирофосфат способен выступать как терминальный электронный акцептор в микробиологических системах. *Schewanella putrefaciens* strain MR-1 катализирует редукцию Mn(III)-пирофосфата с формиатом или лактатом как электронными донорами. Катализируемая редукция Mn(III) в аэробных условиях почти полностью ингибируется, в анаэробных условиях она ингибируется очень слабо, путем добавления альтернативного электронного акцептора – нитратов. Редукция Mn(III) может быть сопряжена с циклами Fe, S, C [5].

Mn(III) легко диспропорционирует на Mn(II) и MnO₂. При низких pH, высокой концентрации Mn

(II) и низкой концентрации Mn(III) скорость диспропорционирования замедляется. При концентрациях Mn(III) > 100 мкМ (5.5 мг л⁻¹) диспропорционирование происходит спонтанно [52].

Механизмы трансформации соединений марганца

Формы нахождения Mn в отложениях определяются процессами его трансформации. Основными процессами считаются адсорбция, окисление/восстановление, лигандное связывание, минеральное выпадение/растворение и поглощение биологическими организмами. В обзоре рассмотрены окислительно-восстановительные процессы с участием Mn, которые наиболее значимы в его цикле и наиболее изучены.

Ион Mn²⁺ энергетически очень устойчив, в аэробных условиях он окисляется в десятки-сотни тысяч раз медленнее, чем Fe [53]. Скорость окисления Mn(II) зависит от величины pH, концентрации O₂ и температуры среды и возрастает с их увеличением. Различают биотическое и абиотическое окисление Mn(II). Абиотическое (небиологическое) окисление Mn возможно двумя путями: (а) быстрое автоокисление в растворах с pH > ~8.5, (б) медленное окисление, катализируемое гидроксикарбоксильными кислотами при pH выше 7.5.

При pH ~8.5 и выше формируются промежуточные катион-оксидные комплексы, которые вовлекают Mn²⁺ в сорбцию на оксидах Mn. Реакции сорбции относительно быстры по сравнению с начальным окислением Mn²⁺. Последующее окисление Mn²⁺ в сорбированном комплексе, может происходить при иных скоростях, чем начальное окисление. В результате, термодинамически предсказуемое редокс-равновесное состояние достигается только спустя несколько часов или дней [54]. Окислы, образующиеся при абиотическом окислении имеют более низкие площади поверхности, чем у биологически окисленного Mn [55].

Микробное окисление Mn(II) происходит при скоростях, которые на 5 порядков выше абиотического окисления Mn в природных водах [56]. Основными окислителями Mn являются бактерии, а также их споры и грибы.

Главный путь бактериального окисления Mn(II) – энзиматический, и хотя бактерии, которые

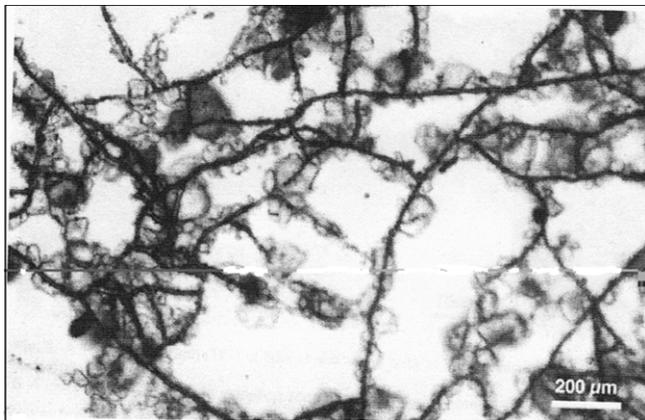


Рис. 1. Окислы Mn вблизи и на поверхности клеток грибных гифов [58].

окисляют Mn(II) филогенетически различны, все они нуждаются в мультимедном, оксидаза-подобном энзиме для окисления Mn. Окисление Mn(II) до Mn(IV) происходит через растворенный или энзим-закомплексованный Mn(III) как промежуточный продукт окисления. Сформированный биооксид Mn(IV) является филломанганатом, имеющим сходство с кислым бернесситом ($\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,1}\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4 \cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$ или $\delta\text{-MnO}_2$ [57]).

Находясь в форме созревающих спящих спор, *Bacillus* sp. strain Sg-1 может окислять Mn, в то же время ее вегетирующие клетки при низком содержании кислорода могут восстанавливать MnO_2 . Mn-Окисляющий агент расположен на покрытии спор. Окислительная активность снижается, когда споры полностью инкрустированы, т. е., блокированы активные места. Окисление Mn возможно в широком диапазоне концентраций Mn(II): 1 нМ.–25 мМ. ($\sim 0,06 \times 10^{-6}$ – $1,4 \text{ г л}^{-1}$). [56].

Помимо бактерий, окислять Mn(II) в аэробных условиях могут некоторые грибы. В почвах большие количества оксида Mn аккумулируются вокруг грибных гифов² (рис. 1). Хотя считается, что грибы проявляют свою активность только в аэробных условиях, недавние исследования показали, что грибы могут адаптироваться к анаэробному режиму дыхания, редуцируя нитраты в газы NO и N_2O (Fisher et al., 2009, цит. по [59]).

Выделяют три механизма окисления Mn(II):

– с помощью радикалов OH^\cdot и H_2O^\cdot , которые образуются в результате дыхания микроорганизмов в аэробной/анаэробной зоне с ограниченным содержанием O_2 ; в ходе окисления Mn^{2+} образуются окислы $\text{Mn}^{3,4+}$ [60];

– с помощью мультимедных оксидаз, которые используются в большей части микробиологического (с участием как бактерий, так и грибов) окисления Mn(II) [57]; мультимедные оксидазы катализируют перенос электронов от Mn^{2+} к O_2 , т. е., содержание O_2 в среде должно быть достаточным для их функционирования [61];

– с помощью гем содержащих марганец пероксидаз, которые окисляют Mn^{2+} до Mn^{3+} :



образующийся при этом Mn^{3+} окисляет лигнин или другие комплексные органические вещества, вновь восстанавливаясь до Mn^{2+} [62].

Восстановление окислов Mn осуществляется факультативно анаэробными микроорганизмами, среди которых особенно активны энтеробактерии и бациллы [63]. Микроорганизмы способны восстанавливать окислы Mn, находящиеся в растворе, и в твердой фазе. Этот процесс может идти как в анаэробной, так и в аэробной среде. Редукция Mn(IV) до Mn(II) начинается при содержании O_2 в воде $2\text{--}3 \text{ мг л}^{-1}$ ($1/3\text{--}1/4$ уровня насыщения воды) [64]. Строгие анаэробы оставались неизвестны вплоть до 1993 г., когда они были классифицированы как *Geobacter metallireducens* [65].

Восстановление окислов Mn может происходить путем непосредственного действия Mn-редуктазы, но может идти и чисто химическим путем. Химическую реакцию могут осуществлять Fe(II) и сульфиды, образующиеся через микробиологически опосредованные реакции [66], в ходе которых бактерии получают энергию для своего роста [67]. Большая часть легко разрушающегося органического вещества неспособна редуцировать Mn(IV) неэнзиматическим путем [68].

Бактериальное восстановление Mn(IV) в верхних 1–2,5 см отложений Черного моря вносит от 13 до 73% в окисление $\text{C}_{\text{орг}}$ [69]. В Кандалакшском заливе Белого моря Mn(IV) играет ведущую роль (практически 100%) в анаэробном окислении органического вещества верхних сантиметров донных отложений [70]. В

² Гифа – нитевидное образование у грибов, состоящее из многих клеток или содержащее множество ядер.

экспериментах с мезокосмами показано, что участие редукции Mn в общей минерализации органического вещества в присутствии полихет равно 0% (полихеты аэрируют отложения). Однако и в контроле оно тоже было невелико, составляя 0.1% [71]. Возможно, это было обусловлено низким содержанием окислов Mn в среде. Оценки роли Mn(IV) в окислении пресноводных отложений автору неизвестны.

Таким образом, восстановление окислов Mn может происходить в анаэробных и аэробных условиях, его окисление происходит преимущественно в аэробных или субаэробных условиях. Оба процесса могут идти как биотическим, так и абиотическим путями. При этом возникает вопрос о механизме, обеспечивающем внутригодовые колебания содержания подвижного Mn в твердой фазе анаэробных отложений Можайского водохранилища в диапазоне Eh от -130 до +40 мВ, и pH от 6.80 до 7.45 [45].

Обзор был бы неполным без рассмотрения вопросов, связанных с образованием и распространением железомарганцевых конкреций. Подавляющее число современных публикаций относится к морским и океаническим образованиям, по которым написаны монографии. При кратком обобщении результатов исследования пресноводных отложений автор также счел необходимым коснуться этой проблемы.

Железомарганцевые образования (ЖМО)

Железомарганцевые конкреции (образования) – аутигенные минеральные стяжения гидроокислов Fe, Mn (с включением других элементов) и терригенного материала, образующиеся на дне озер, морей и океанов, а также в почвах и болотах.

В большинстве озер (Байкал, Онежское, Мичиган, Пуннус-Ярви, Имандра и др.) железомарганцевые образования встречаются в виде корок (плоские образования) и конкреций (сферические образования) [47, 72–75]. Недавно в о. Байкал впервые обнаружены трубчатые образования [76]. В о. Джордж (США) выделено три типа конкреций: сферические, дискоидальные и желваки [77]. В о. Секонд (США) различают четыре морфотипа ЖМО (рис. 2): неправильно расслоенные пластинки, формирующие концентрические кольца вокруг ядрообразного центра (А), сплошное бугорчатое покрытие (корка) площадью > 10 м² (Б),

нерасслоенные массы с включением рассеянной гальки (В), расслоенные структуры чашевидной формы (Г, Д, Е). Оцененная скорость их роста – 2 мм за 100 лет [78]. В трех канадских озерах скорость роста конкреций значительно больше – 0.1–0.5 мм год⁻¹ [79]. Для сравнения, скорость роста океанических конкреций 1–3 мм за тысячу лет [80].

Происхождение конкреций может быть как диагенетическим, так и микробиологическим [74]. Конкреции часто расположены на поверхности донных отложений, но встречаются и на некоторой глубине, полностью погруженными в ил.

Размеры ЖМО колеблются от нескольких мм до >10 см. Диаметр конкреций озера Секонд достигает 46 см. Обилие конкреций на участке сильно зависит от скорости седиментации и обратно связано с ней [81]. Содержание Mn в ЖМО (табл. 3) колеблется в широком диапазоне – от 0.15 до 35.9%, при соотношении Mn/Fe от 0.01 [82] до 4.0 и зависит от их местонахождения.

В о. Онеида (США) конкреции, выпавшие из воды и находящиеся на поверхности, обогащены Mn, тогда как конкреции, погребенные в отложениях, обогащены Fe [83]. В Онежском озере в конкрециях (встречаются на литорали) абсолютное и относительное содержание Mn больше, чем в рудных корках (встречаются преимущественно в профундали). Величина Mn/Fe составляет 0.9 и 0.03, соответственно [73]. В конкрециях из подзолистых почв содержание Mn составляет от 1.6 до 13.1% и возрастает с уменьшением размера конкреций [84].

Во всех случаях отмечается тенденция к раздельной концентрации Mn и Fe, что определяется различием полей стабилизации соединений этих элементов. Даже незначительные изменения Eh и pH среды приводят к большим изменениям в соотношении Mn/Fe [73].

Железомарганцевые конкреции являются природными коллекторами ряда микроэлементов (Co, Ni, Zn и др.). Процесс диагенетического рудообразования сопровождается накоплением в конкрециях органического вещества. Так, в рудных корках Онежского озера среднее содержание органического вещества (10.2%) вдвое выше, чем в донных отложениях (5.7%) [73]. В почвенных конкрециях (ортштейнах) обнаружена прямая

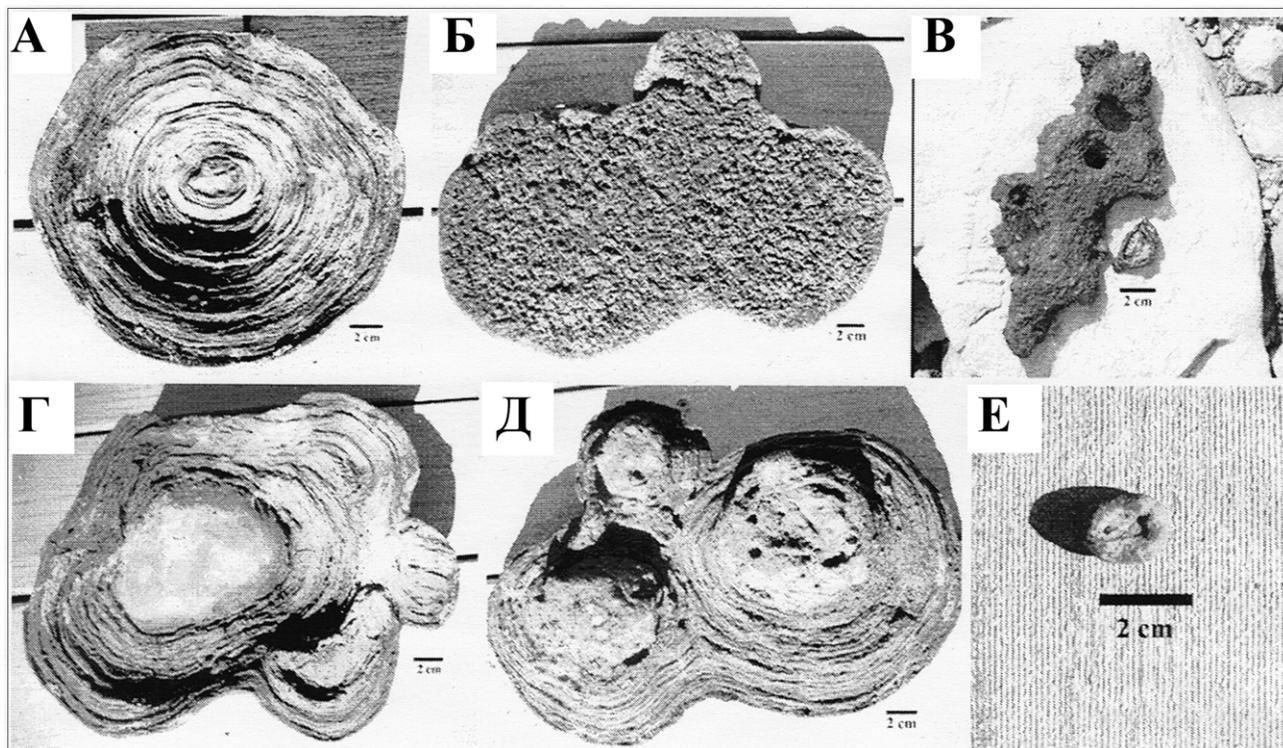


Рис. 2. Железомарганцевые образования из о. Секонд (США) [77]. Пояснения см. текст.

зависимость отношения Fe/Mn от содержания $C_{\text{орг}}$ [74]. Такая же зависимость обнаружена в океанических конкрециях. Возможно, эта связь обусловлена активным участием органических лигандов в образовании гидроксидов железа и слабым участием в образовании оксидов марганца на начальном этапе образования конкреций [85].

Конкреции имеют пористую структуру и обладают большой удельной поверхностью (200–

400 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$), не характерной для природных минералов. Однако величина их удельной поверхности в меньшей степени определяет величину сорбции, чем степень окисленности конкреций, которую повышает процесс ионообменной сорбции на нестехеометрическом окисле марганца, являющемся основой конкреций [86]. Дополнительному осаждению Mn на конкреции может способствовать каталитическое действие уже выпавшего в осадок четырехвалентного MnO_2 [73].

Таблица 3. Содержание Mn в пресноводных ЖМО

Озеро	Вид ЖМО	Глубина воды, м	Содержание Mn, %	Mn/Fe	Ссылка
Байкал	Корки конкреции	–	0.61–4.9	0.74 (до 4.0)	[72]
		–	0.15–3.8	0.68 (до 1.3)	
Мичиган, США	Конкреции	–	до 22	0.15–2.13	[47]
Пуннус-Ярви	Конкреции	2.5–3.0	до 26	0.2–3.1	[74]
Имандра	Корки	–	8.17	0.27	[75]
Джордж, США	Конкреции	21–36	3.6	0.22	[76]
Гранд, США	Конкреции	–	33.0	–	
Три канадских озера	Конкреции	0.5–2.0	15.7–35.9	0.43–2.56	[78]

В железомарганцевых конкрециях оз. Байкал Mn представлен псиломеланом и вернадитом [87], в конкрециях оз. Пуннус-Ярви – псиломеланом, реже – родохрозитом [36], в оз. Джорж – бернесситом и аморфными соединениями [77].

ВЫВОДЫ

1. Основными соединениями Mn в пресноводных отложениях являются его окислы и карбонаты.

2. Процессы окисления и восстановления соединений Mn как правило катализируются микроорганизмами (бактерии и их споры, а также грибы).

3. Восстановление окислов Mn может происходить как в анаэробных, так и в аэробных условиях, тогда как его окисление – преимущественно в аэробных условиях.

4. Между содержанием кристаллического Mn и содержанием органического вещества в донных отложениях семи английских озер выявлена прямая связь. Содержание Mn, связанного с органическим веществом, не зависит от содержания органического вещества.

5. Соотношение между концентрацией Mn в твердой фазе и поровом растворе отложений колеблется от сотых долей единицы до десятков единиц. При этом экстремальные концентрации растворенного Mn и Mn в твердой фазе отложений не всегда совпадают.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИВП РАН за помощь в получении научной литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов, Б.В., *Учебник общей химии*, М.: Химия, 1981, 560 с.
2. Карапетьянц, М.Х., Дракин, С.И., *Общая и неорганическая химия*, М.: Химия, 1993, 632 с.
3. Водяницкий, Ю.Н., *Химия и минералогия почвенного железа*, М.: РАСХН, 2003, 236 с.
4. Хатчинсон, Д., *Лимнология*, М.: Прогресс, 1969, 591 с.
5. Kostka, J.E., Luther III, G.W., Nealson, K.H., Chemical and biological reduction of Mn(III) – pyrophosphate complexes: potential importance of dissolved Mn(III) as an environmental oxidant, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, vol. 59, p. 885.

6. Morgan, J.J., Stumm, W., Colloid-chemical properties of manganese dioxide, *Colloid. Sci.*, 1964, vol. 19, no. 4, p. 347.
7. Краускопф, К.Б., Разделение марганца и железа в осадочном процессе, *Геохимия литогенеза*, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963, 459 с.
8. Водяницкий, Ю.Н., *Оксиды марганца в почвах*, М.: ГНУ Почв. Инст. им В.В. Докучаева РАСХН, 2005, 95 с.
9. Lebron, I., Suarez, D.L., Mechanisms and precipitation rate of rhodochrosite at 25⁰ C as affected by P_{CO2} and organic ligands, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, vol. 63, p. 561.
10. Huckriede, H., Meischner, D., Origin and environment of manganese-rich sediments within black-shale basins, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, vol. 60, p. 1399.
11. Aller, R.C., Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn, *Adv. Geophys.*, vol. 22, 1980, p. 349.
12. Schaller, N., Moor, H.CH., Wehrli, B., Sedimentary profiles of Fe, Mn, V, Cr, As and Mo as indicators of benthic redox conditions in Baldeggersee, *Aquatic Sci.*, 1997, vol. 59, no. 4, p. 345.
13. Davison, W., Transport of iron and manganese in relation to the shapes of their concentration-depth profiles, *Hydrobiologia*, 1982, vol. 92, p. 463.
14. La Force, M.J., Hansel, C.H., Fendorf, S., Seasonal transformations of manganese in palustrine emergent wetland, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 2002, vol. 66, p. 1377.
15. Otero, X.L., Ferreirat, T.O., Huerta-Diar, M.A., Partiti, C.S.M., Souza, V., Vidal-Torrado, P., Macias, E., Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia-SP, Brazil), *Geoderma*, 2009, vol. 148, nos. 3–4, p. 318.
16. Jaquet, J.M., Nembrini, G., Garcia, J., Vernet, J.-P., The manganese cycle in Lac Léman, Switzerland: the role of *Metallogenium*, *Hydrobiologia*, 1982, vol. 91, p. 323.
17. Emerson, S., Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, vol. 40, p. 925.
18. Arakaki, T., Morse, J.W., Coprecipitation and adsorption of Mn(II) with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, vol. 57, p. 9.
19. Masuzawa, T., Kitano, Ja, Diagenetic deposition of manganese in sediment as of a historically meromictic lake, Lake Suigetsu, Japan, *J. Oceanogr.*, 1982, vol. 38, no. 2, p. 73.
20. Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., Gracia, I., Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments, *Environ. Intern.*, 1998, vol. 24, no. 4, p. 487.
21. Плеханова, И.О., Бамбушева, В.А., Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в

- почвах и их сравнительная оценка, *Почвоведение*, 2010, № 9, с. 1081.
22. Loska, K., Wiechuła, D., Cebula, J., Changes in the forms of metal occurrence in bottom sediment under conditions of artificial hypolimnetic aeration of Rybnic reservoir, southern Poland, *Pol. J. Environ. Studies*, 2000, vol. 9, no. 6, p. 523.
 23. Linnik, P.M., Zubenko, I.B., Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds, *Lakes and Reservoirs: Research and Management*, 2000, vol. 5, no. 1, p. 11.
 24. Новиков, Б.И., *Донные отложения Днепровских водохранилищ*, Киев: Наукова думка, 1985, с. 170.
 25. Sobezyński, T., Sierak, J., Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes in the area of Wielkopolski National Park, *Pol. J. Environ. Studies*, 2001, vol. 10, no. 6, p. 463.
 26. Förstner, U., Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments, *Hydrobiologia*, 1982, vol. 91, p. 269.
 27. Hart, B.T., Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review, *Hydrobiologia*, 1982, vols. 91–92, p. 299.
 28. Gulmini, M., Ostacoli, G., Zelano, V., Comparison between microwave and conventional heating procedures in Tessier's extraction of calcium, copper, iron and manganese on lagoon sediment, *The Analyst*, 1994, vol. 119, no. 9, p. 2075.
 29. Adekola, F.A., Abdus-Salam, N., Bale, R., Oladeji, B., Sequential extraction of trace metals and particle size distribution studies of Kainji lake sediment, Nigeria, *Chemical speciation and bioavailability*, 2010, vol. 22, no. 1, p. 43.
 30. Dollar, N.L., Souch, C.J., Filippelli, G.M., Mastalers, M., Chemical fractionation of metals in wetland sediments: Indiana dunes national lakeshore, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, vol. 35, no. 18, p. 3608.
 31. Van Cappelen, P., Wang, Y., Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen sulfur, iron and manganese, *Am. J. Sci.*, 1996, vol. 296, no. 3, p. 197.
 32. Манихин, В.И., Никаноров, А.М., *Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем*, С.-П.: Гидрометеиздат, 2001, 181 с.
 33. Линник, П.Н., Набиванец, Б.Н., *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*, Л.: Гидрометеиздат, 1986, 268 с.
 34. Redshaw, C.J., Mason, C.F., Hayes, C.R., Roberts, R.D., Factors influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs, *Hydrobiologia*, 1990, vol. 192, nos. 2–3, p. 233.
 35. Мартынова, М.В., Формы нахождения соединений железа в пресноводных отложениях (аналитический обзор), *Вод. ресурсы*, 2010, vol. 37, p. 452.
 36. Стравинская, Е.А., Роль контактной зоны «вода-донные отложения» в круговороте железа и марганца, *Эвтрофирование мезотрофного озера*, Л.: Наука, 1980, 248 с.
 37. Schaller, T., Wehrli, B., Geochemical-focusing of manganese in lake sediments – an indicator of deep-water oxygen conditions, *Aquat. Geochem.*, 1997, vol. 2, p. 359.
 38. Ryding, S.-O., Borg, H., Chemical studies of superficial sediments in lake Lilla Ullevifjärden, *Int. Revue ges. Hydrobiol.*, 1976, vol. 61, no. 5, p. 581.
 39. Hongve, D., Cycling of iron, manganese and phosphate in meromictic lake, *Limnol. Oceanogr.*, 1997, vol. 42, p. 635.
 40. Davison, W., Woof, C., A study of the cycling of manganese and other elements in a seasonally anoxic lake, Rostherne Mere, U.K., *Water Research.*, 1984, vol. 18, p. 727.
 41. Long, D.T., Parsons, M. J., Yansa, C. H., John, Sh. S., McLean, C.E., Vannier, R.G., Assessing the response of watersheds to catastrophic (logging) and possible secular (global temperature change) perturbations using sediment-chemical chronologies, *Appl. Geochem.*, 2010, vol. 25, p. 143.
 42. Delfino, J.J., Bortleson, G.S., Lee, G.F., Distribution of Mn, P, Mg, K, Na and Ca in the surface sediments of lake Mendota, Wisconsin, *Environ. Sci. Technol.*, 1968, vol. 3, p. 1189.
 43. Tessenow, U., Lösungs-, Diffusions- and Sorptionsprozesse in der Oberschicht von Seesedimenten. V. Die Differenzierung der Profundalsedimente eines oligotrophen Bergsees (Feldsee, Hochschwarzwald) durch Sediment-Wasser Wechselwirkungen, *Arch. Hydrobiol.*, 1975, Suppl. 47, no. 3, p. 325.
 44. Кепкай, П.Е., Kinetics of microbial manganese oxidation and trace metal binding in sediment: results from an in situ dialysis technique, *Limnol. Oceanogr.*, 1985, vol. 30, p. 713.
 45. Мартынова, М.В., Марганец в придонной воде и донных отложениях Можайского водохранилища. 2. Сезонные колебания содержания в илах, *Экол. химия*, 2011, в печ.
 46. Зубкова, Н.Н., Шленк, Д., Зубкова, Е.И., Билецки, Л.И., Андреев, Н.Г., Крепис, О.И., Чебану, А., Содержание металлов в рыбе из Дубоссарского и Кучурганского водохранилищ, *Buletinul ASM Ser. Stiintele vietii*, 2008, vol. 304, no. 11, p. 115.
 47. Rossmann, R., Callender, E., Manganese nodules in lake Michigan, *Science*, 1968, vol. 162, no. 3858, p. 1123.
 48. Линник, П.Н., О содержании и формах миграции тяжелых металлов в донных отложениях пресных и солоноватых водоемов, *Взаимодействие между водой и седиментами в озерах и водохранилищах*, Л.: Наука, 1984, 256 с.

49. Yagi, A., Dissolved organic manganese in the anoxic hypolimnion of lake Fukami-ike, *Jpn. J. Limnol.*, 1988, vol. 49, no. 3, p. 149.
50. Карпунин, А.И., Особенности использования двойной радиоактивной метки Mn C для изучения органо-минеральных соединений марганца, *Почвоведение*, 2009, № 6, с. 658.
51. Trouwborst, R.E., Clement, B.G., Tebo, B.M., Glazer, B.T., and Luther (III) G.W., Soluble Mn(III) in suboxic zones, *Science Magazine*, 2006, vol. 313, p. 1955.
52. Klewicki, J.K., Morgan, J.J., Kinetic behavior of Mn(III) complexes of pyrophosphate, EDTA, and citrate, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, vol. 32, p. 2916.
53. Morgan, J.J., Manganese speciation and redox kinetics in natural waters, Chemical speciation and reactivity in water chemistry and water technology, a symposium in honor of James J. Morgan, *Preprints of extended abstracts*, 2000, vol. 40, no. 2, p. 475.
54. Delfino, J.J., Lee, G.F., Chemistry of Mn in lake Mendota, Wisconsin, *Environ. Sci. Technol.*, 1968, vol. 2, p. 1094.
55. Zhang, J., Lion, L.W., Nalson, Y.M., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., Kinetics of Mn(II) oxidation by *Leptothrix discophora* SS1, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, vol. 66, p. 773.
56. De Schamphelaire, L., Rabaey, R., Boon, N., Verstraete, W., Boecks P., Minireview: the potential of exchanged manganese redox cycling for sediment oxidation, *Geomicrob. J.*, 2007, vol. 24, p. 547.
57. Tebo, B.M., Bargar, J.R., Klement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 2004, vol. 32, p. 287
58. Thompson, I.A., Huber, D.M., Guest, Ch.A., Schulze, D.G., Fungal manganese oxidation in a reduced soil, *Environment. Microbiol.*, 2005, vol. 7, p. 1480.
59. Долгоносков, Б.М., Губернаторова, Т.Н., *Механизмы и кинетика деструкции органического вещества в водной среде*, М: КРАСАНД, 2011, 208 С.
60. Bartlett, R.J., James, B.R., Redox chemistry in soils, *Advances in Agronomy*, Sparks, D.L. (ed), Boston, MA, USA: Academic Press, 1993, vol. 50, p. 152.
61. Mayer, A.M., Staples, R.C., Laccase: new functions for an old enzyme, *Phytochemistry*, 2002, vol. 60, p. 551.
62. Hofrichter, M., Lignin conversion by manganese peroxidase (MnP), *Enzyme Microb. Tech.*, 2002, vol. 30, p. 4546.
63. Заварзин, Г.А., *Литотрофные микроорганизмы*, М.: Наука, 1972, 322 С.
64. Sholkovitz, E.R., Redox-related geochemistry in lakes: alkali metals, alkaline-earth elements, and ¹³⁷Cs, *Chemical processes in lakes* (ed. Stumm W.), New York: Wiley, 1985, p. 119.
65. Lovely, D.R., Giovannoni, S.J., White, D.C., Champagne, J.E., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A., Goodvin S., *Geobacter metallireducens* gen. nov. sp.nov., a microorganism capable coupling the complete oxidation of organic compounds to the reduction of iron and other metals, *Arch. Microbiol.*, 1993, vol. 159, p. 336.
66. Neelson, K.H., Myers, C.R., Microbial reduction of manganese and iron – new approaches to carbon cycling, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1992, vol. 58, p. 439.
67. Lovley, D.R., Phillips, E.J., Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, vol. 54, p. 1472.
68. Lovley, D.R., Microbial reduction of iron, manganese and other metals, *Adv. Agron.*, 1995, vol. 54, p. 175.
69. Thamdrup, B., Rossello-Mora, R., Amann, R., Microbial manganese and sulfate reduction in Black Sea shelf sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2000, vol. 66, p. 2888.
70. Розанов, А.Г., Марганец и другие окислители органического вещества донных отложений Белого моря, *Материалы XVIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии Москва, 16–20 ноября 2009 г.*, Том IV, М: ГЕОС, 2009, с. 139.
71. Ferro, I., Van Nugteren, P., Middelburg, J.J., Herman, P.M.J., Heip, C.H.R., Effect of macrofauna, sediment ventilation and particle reworking on sedimentary iron and manganese pools in a mesocosm experiment, *Vie et Milieu*, 2003, vol. 53, p. 211.
72. Гранина, Л.З., *Ранний диагенез донных осадков озера Байкал*, Новосибирск: Акад. изд-во “Гео”, 2008, 156 с.
73. Семенович, Н.И., *Донные отложения Онежского озера*, Л.: Наука, Ленингр. Отд., 1973, 102 с.
74. Чухров, Ф.В., Горшков, А.И., Дриц, В.А., *Гипергенные окислы марганца*, М.: Наука, 1989, 207 с.
75. Ильяшук, Б.П., Железо-марганцевые конкреции в грунтах озера как фактор, ограничивающий развитие сообществ бентоса, *Экология*, 2001, № 6, с. 478.
76. Батурин, Г.Н., Пересыпкин, В.И., Жегалло, Е.А. Формы железомарганцевой минерализации на дне озера Байкал, *Океанология*, 2011, Т. 51, № 3, с. 494.
77. Schoettle, M., Friedman, G.M., Freshwater iron-manganese nodules in lake George, New York, *Geol. Soc. Amer.*, 1971, vol. 82, no. 1, p. 101.
78. Asikainen, C.A., Wehrle, S.F., Accretion of ferromanganese nodules that form pavement in the Second Connecticut Lake, New Hampshire, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, vol. 104, p. 17579.
79. Harris, R.C., Troup, A.G., Freshwater ferromanganese concretions chemistry and internal structure, *Science*, 1969, vol. 166, no. 3905, p. 604.
80. Ануфриев, Г.С., Болтенков, Б.С., Железомарганцевые конкреции Балтийского моря: состав, изотопы

- гелия, скорость роста, *Литол. полезн. ископ.*, 2007, Т. 3, с. 267.
81. Frazer, J.Z., Fisk, M.B., Geological factors related to characteristics of sea-floor manganese nodule deposits, *Deep-Sea Res. A*, 1981, vol. 28, no. 12, p. 1533.
82. Батурин, Г.Н., Юшина, И.Г., Золотых, Е.О., Вариации элементного состава железомарганцевых образований озера Байкал, *Океанология*, 2009, Т. 49, с. 549.
83. Moore, W.S., Iron-manganese banding in Oneida ferromanganese nodules, *Nature*, 1981, vol. 292, p. 233.
84. Глазовская, М.А., Биогенное накопление и возможное биогенное превращение химических элементов в почвах (факты и гипотезы), *Почвоведение*, 1974, Т. 6, с. 3.
85. Водяницкий, Ю.Н., *Соединения железа и их роль в охране почв*. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2010, 282 с.
86. Стащук, М.Ф., Червоницкий, Д.В., Каплун, Е.Б., Чичкин, Р.В., Авраменко, В.А., Тищенко, П.Я., Грамм-Осипов, Л.М., Сорбционные свойства железомарганцевых конкреций, *Геохимия*, 1993, Т. 1, с. 145.
87. Maucean, A., Kersten, M., Matthew, A., Marens, N., Granina, L., Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from lake Baikal, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, vol. 71, p. 1967.

Manganese Forms, Their Contents, and Transformation in Freshwater Sediments (Analytical Review)

M. V. Martynova

Institute of Water Problems, Russian Academy of Sciences, ul. Gubina 3, Moscow, 119333 Russia

Abstract—Manganese forms content in the solid phase and the pore water of freshwater sediment are discussed. The mechanisms of redox-processes by manganese participation are examined. Data about manganese content in freshwater nodules are summarized.

Key words: sediments, manganese, redox processes, nodules.