

НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии.
2020. – Т. 29. – № 4. – С. 7-16.

УДК 556.55:546.72

DOI 10.24411/2073-1035-2020-10350

КРУГОВОРОТ ЖЕЛЕЗА В МАЛЫХ РАЗНОТИПНЫХ ОЗЕРАХ САМАРСКОЙ ЛУКИ

© 2020 Н.Г. Шерышева

Самарский федеральный исследовательский центр РАН,
Институт Волжского бассейна РАН, г. Тольятти (Россия)

Поступила 03.08.2020

Шерышева Н.Г. Круговорот железа в малых разнотипных озерах Самарской Луки.

Цикл железа в малых разнотипных озерах Самарской Луки имеет следующие общие стадии: 1 – поступление в водоем, 2 – осаждение в ил, 3 – восстановление в иле до закисных соединений, 4 – диффундирование восстановленных соединений железа из ила в водную толщу. Далее в глубоководных стратифицированных озерах происходит накопление восстановленных соединений железа в бескислородных придонных слоях, в мелководных – их окисление на границе «вода – дно». Показано, что в мелководных озерах происходит более быстрая смена двух- и трехвалентных форм железа по сравнению с глубоководными озерами. На интенсивность круговорота железа в водоемах значимое влияние оказывают абиотические факторы: мелководность, температура, содержание гумусовых веществ и карбонатов.

Ключевые слова: малые озера, круговорот железа, абиотические факторы.

Sherysheva N.G. Iron cycle in small lakes of different types in Samarskaya Luka.

The iron cycle in small lakes of different types of Samarskaya Luka has the following general stages: 1 – entry into water body, 2 – sedimentation into silt, 3 – reduction in silt to ferrous compounds, 4 – diffusion of reduced iron compounds from silt into the water column. Further, in deep-water stratified lakes, reduced iron compounds accumulate in anoxic bottom layers, and in shallow – water lakes, their oxidation at the «water-bottom» boundary. In shallow lakes, there is a faster change of two - and threevalent forms of iron compared to deep-water lakes. The intensity of the iron cycle in water bodies is significantly affected by abiotic factors: shallow water, temperature, and the content of humus substances and carbonates.

Key words: small lakes, iron cycle, abiotic factors.

ВВЕДЕНИЕ

Железо в водных экосистемах в значительной мере определяет интенсивность протекания многих биологических процессов. Важность этого металла обусловлена его особенностями, которые позволяют образовывать большое количество жизненно необходимых Fe-соединений для жизнедеятельности различных групп гидробионтов. Железосодержащие соединения участвуют в метаболиче-

ских процессах первостепенного значения для развития микроорганизмов.

Железо выполняет функцию энергетического центра в окислительно-восстановительных реакциях в природе. Неорганические восстановленные и окисленные соединения железа выступают в качестве доноров или акцепторов электронов в важнейших энергетических процессах в природных экосистемах [1]. Дыхание бактерий в отсутствие кислорода с переносом электронов на железо в качестве акцептора называется «диссимиляционным железомвосстановлением». Во многих водных экосистемах диссимиляционная Fe(III) редукция является доминирующим метаболическим процессом, сопряженным с

Шерышева Наталья Григорьевна, научный сотрудник, кандидат биологических наук, доцент, sapfir-sherry@yandex.ru

минерализацией органического вещества [1, 2]. Благодаря работам Лавли, Филипса, Джонса, Лонергана и других исследователей было установлено, что диссимиляционная редукция Fe(III) является основой глобальных биологических процессов, таких как анаэробное разложение органического вещества; деструкция в почвах сложноокисляемых загрязнителей, в том числе ароматических углеводов; восстановление тяжелых металлов. Согласно гипотезе Микаэля Рассела, зарождение жизни на Земле было связано с получением энергии из реакции восстановления $H_2 + Fe(III)$ [3].

Железо в озерах. Железо включают в группу биогенных элементов состава природных вод, поскольку оно является важным элементом для жизнедеятельности микроорганизмов, водорослей, высших водных растений и многих других гидробионтов. Погруженные и прибрежные макрофиты, планктонные организмы являются накопителями железа [4] и в период массового развития могут существенно снижать уровень железа в воде [5].

Особенностью железа является его способность изменять свои свойства под воздействием внешних факторов водной среды: pH, Eh, содержание растворенного кислорода, двуокиси углерода, сероводорода, органических, в том числе гумусовых веществ, микрофлоры водоема и др. Наибольшее значение для железа имеют pH, Eh и состав органического вещества [6]. В природных условиях железо способно реализовать свое химическое сродство к углероду (с образованием карбонатов), к фосфору (фосфатов), к сере и кремнию (сульфатов, сульфидов, силикатов [7]; в зависимости от внешних условий изменяет концентрацию в воде, валентное состояние и формы соединений.

Окислительно-восстановительные условия. В зависимости от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) природных вод железо проявляет характерные для него степени окисления +2 и +3. В озерах наиболее распространены соединения трехвалентного железа. Железо(II) обнаруживается, в основном, в водах с низкими значениями Eh (воды гипolimниона евтрофных озер, поверхностные слои донные отложения, некоторые грунтовые воды и др.). Восстановление железа происходит при окислительно-восстановительном потенциале Eh ниже 200–300 мВ [7, 8].

Активная реакция среды (водородный показатель pH). Известно, что трехвалентное железо очень чувствительно к активной реакции среды (pH) и оказывается устойчивым в

растворе при очень низком pH, равном 2–3. При повышении pH вероятность гидролиза солей трехвалентного железа резко возрастает, при pH = 2,5–4,5 оно выпадает в осадок Fe(OH)₃. Получающиеся при этом мицеллы Fe(OH)₃ коагулируют, благодаря чему в истинно растворенном состоянии удерживается лишь малое количество железа. В зависимости от аниона полное выпадение железа происходит при несколько меняющемся pH, но не выше, чем при 5,5. Значительно устойчивее Fe³⁺ становится тогда, когда одновременно присутствуют коллоидные растворы SiO₂ и соли гумусовых кислот. Особенно велико стабилизирующее действие гумусовых кислот, являющихся главным условием миграций Fe³⁺ в природных водах. Объясняется это тем, что гумусовые вещества не только непосредственно являются защитными коллоидами, но и способны вступать в химические соединения с Fe³⁺, образуя стойкие комплексные железоорганические соединения [6, 9].

Двухвалентное железо менее чувствительно к величине pH, но наиболее устойчиво в кислой или нейтральной среде. Насыщение воды кислородом приводит к сравнительно быстрому окислению Fe(II) до Fe(III). Нейтральные и кислые растворы могут содержать высокие концентрации закисного железа. В щелочной среде ионы закисного железа осаждаются в виде гидроокисей, карбонатов, силикатов или сульфидов [10].

Органическое вещество природных вод, в том числе и гумусовое, также связывает восстановленную форму железа либо за счет комплексообразования, либо за счет их действия как восстановителей [11, 12]. Железо связывают и другие органические соединения, в частности, пигменты и липиды. Так, весьма прочные соединения образуются за счет комплексообразования железа с сидерофорами – органическими веществами, продуцируемыми бактериями и сине-зелеными водорослями [13].

При отсутствии ощутимых количеств органического вещества ионы Fe²⁺ быстро окисляются растворенным кислородом до Fe³⁺, осаждаются в виде Fe(OH)₃ и удаляются из системы (осаждается). При значительном содержании в воде органических соединений реакция комплексообразования с ионами Fe²⁺ может конкурировать с реакцией окисления. Доля закомплексованного или окисленного железа зависит от pH и количественного и качественного состава растворенного органического вещества. Окисление закомплексованного Fe²⁺ происходит медленно, в течение

нескольких дней с образованием соответствующих комплексов Fe^{3+} .

Кислотность среды является фактором, определяющим соотношение между Fe^{3+} , замещенным органическим веществом, восстановленным органическими соединениями или связанным гидроксил-ионами.

Цветность – показатель количества водного гумуса, соединения которого поддерживают устойчивость коллоидной формы существования железа в природных водах [6]. Причиной высокой цветности может быть также большое количество в озерах листового опада, а также высокие концентрации железа в воде. Гуминовое органическое вещество стабилизирует как окисленную, так и восстановленную форму железа [12]. В природе железо-органические и железо-лигнопротеиновые комплексы с гуминовым веществом очень распространены. В торфяных и болотных водах они сообщают железу известную устойчивость [4]. Гуминовые вещества имеют в своем составе множество функциональных групп: карбоксильных, карбонильных, фенольных гидроксильных, во взаимодействии с которыми формируются металлические комплексы, большей частью нерастворимые в воде [4]. В некоторых случаях, возрастание цветности в гипolimнионе может происходить за счет окисления двухвалентного железа, выделяющегося из грунта [9]. В мелководных и стратифицированных водоемах, гумифицированных озерах благодаря свойствам гуминово- и фульвокислотам происходит реокисление $Fe(III)$, что является важным механизмом восполнения пула реакционноспособного $Fe(III)$ в экосистемах [9, 13].

Формы железа. В природных водах железо мигрирует в форме взвешенных частиц и в форме железоорганических комплексов [7]. Основные формы железа представлены: а) ионной Fe^{3+} и Fe^{2+} ; б) бикарбонатной $Fe(HCO_3)_2$; в) железоорганическими соединениями и коллоидами; г) сульфатной $FeSO_4$. Двухвалентное железо легко мигрирует в кислых водах, слабее в нейтральных и щелочных. Во взвешенном веществе железо мигрирует в двух формах: органической и минеральной [14]. Органическая часть взвеси, состоящая из живого и находящегося на разных стадиях разложения фито- и зоопланктона и бесформенного детрита, содержит органически связанное железо в клетках организмов. Минеральная часть представлена обломочным материалом (железом, входящим в состав пород и минералов), в основном силикатами и окси-

дами (гидрогетит и др.) и реакционноспособным железом, в основном (до 90%) трехвалентным в виде гидрогетита различной степени гидратации, аморфной гидроокиси и легко растворимого окисного железа. Формы миграции железа меняются сезонно: в период весеннего половодья преобладают взвешенные соединения железа, в межень большую роль в переносе железа играет органическое вещество.

Содержание железа в воде озер различного типа подвержено значительным колебаниям. Большие количества железа содержит поверхностная вода ацидотрофных озер – от 0,2 до 19,2 мг/л [10]. В дистрофных водоемах, где железо может находиться в виде гуматов, поверхностная вода содержит 0,05–2,5 мг/л, в эпилимнионе евтрофных озер концентрация железа не превышает 0,2–0,3 мг/л, а в олиготрофных озерах оно часто не обнаруживается [10].

В донных отложениях валовое железо содержит обломочную и реакционноспособную формы. Первая поступает в донные отложения только в составе взвеси и сохраняет формы соединений пород водосбора. Реакционноспособное железо поступает в виде взвеси и в виде растворов, в зависимости от физико-химических условий меняет формы соединений и валентное состояние [15]. Широко представлено окисное железо, входящее в состав пород в форме магнетита, гематита, ильменита, лимонита, глауконита и др. Восстановленное железо наиболее распространено в форме минеральных соединений – вивианита, сидерита, пирита. В жидкой фазе окисленных донных отложений железо присутствует главным образом в форме коллоидов; закисное железо в иловом растворе до 70–100% образует с органическим веществом комплексы, которые препятствуют выводу ионов из раствора [16].

Вода выщелачивает из минералов окисное и закисное железо. Этому способствуют растворенные в воде кислоты, главным образом, уголекислота. Такую же роль играют органические кислоты – гуминовая, масляная, пропионовая, муравьиная, молочная, уксусная, лимонная, винная, валериановая; неорганические кислоты фосфорная и кремневые могут создавать весьма устойчивые окисножелезистые растворы [17].

Согласно микроразнональному строению илов, в грунтах на всех глубинах идет отложение гидрата железа периодами, совпадающими с годовыми [18]. Концентрация железа

в виде микрозон происходит в результате вторичных процессов уже в иловых отложениях.

В разных природных средах, включая донные отложения водоемов, соединения Fe выступают важным переносчиком электронов, создавая своеобразное «редокс-колесо» и вовлекая в круговорот органические соединения C, N, P, а также O₂ и микроэлементы. Процессы окисления Fe(II) происходят и в анаэробных условиях [19]. Чисто химическое окисление Fe(II) в отложениях встречается редко. «Редокс-колесо» существует, в первую очередь благодаря жизнедеятельности микроорганизмов, которые обеспечивают как восстановление, так и окисление соединений железа даже в анаэробных условиях. Основным энергетическим материалом считается легкогидролизуемое органическое вещество.

Цель данной работы – изучение круговорота железа в малых разнотипных озерах Самарской Луки, выявление абиотических показателей, влияющих на интенсивность перехода двух- и трехвалентных форм железа в экосистеме малых озер.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ



Рис. 1. Схема расположения озер на территории Самарской Луки: I – карстовая возвышенность; II – надпойменная терраса; III – пойма

РЕЗУЛЬТАТЫ

Донные отложения исследованных водоемов представляют собой озерные илы, различные по цвету, макро- и микроструктуре

Район исследования. Озера Золотенка, Серебрянка, Харовое, Ужиное, Бездонное и Малое Карстовое расположены в центральном районе Самарской Луки, озера Подгорское, Клюквенное, Лизинка и Большое Шелехметское – в юго-восточном (рис.1).

Отбор проб грунта производили с помощью трубчатого стратометра. Сразу после извлечения грунтов в грунтовой колонке измеряли значения температуры, активной реакции среды (pH) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) при помощи термометра и полевого милливольтметра рН -5123. Тип донных отложений определяли по: [10]. Концентрацию Fe(II) в илах определяли феррозиновым методом спектрофотометрически [20]. Для оценки степени подвижности железа нами введен показатель, определяемый как отношение содержания общего железа в воде к содержанию общего железа в иле, выраженный в процентах ($C_{Fe_{вода}}/C_{Fe_{ил}}$, %). Показатель характеризует уровень связанного илами железа и уровень железа, находящегося в воде в растворимом или взвешенном состоянии.

(табл. 1). В соответствии с классификацией [10] озерные илы выделены нами в четыре типа: диатомовый, детритный, глинистый и торфянистый. Физико-химическая характери-

стика озерных илов представлена в работе [21].

Илы значительно различались по уровню реакционноспособного железа (табл. 2). Максимальные концентрации общего железа определены в озерах Серебрянка, Золотенка, Малое Карстовое и

Харовое (3,87–4,1 мг Fe/10 г сырого ила), минимальная – в озере Ужиное (1,08 мг Fe/10 г). В илах более глубоководных озер и мелководных озер Серебрянка, М. Карстовое и Харовое определены максимальные уровни двухвалентного железа в илах (3,02–3,84 мг Fe/10 г).

Таблица 1

Физико-химические показатели и характеристика илов озер Самарской Луки

Озеро	Н, м	T, °C	pH	gH_2^2	Тип ила	Характеристика ила
Карстовые озера						
Золотенка ¹	1,0	21,5	5,7	8	песчанисто-диатомовый	диатомеи, рыхлые железистые образования с подстилающим черным илом и белым песком
Серебрянка	0,9	24,5	6,1	14	детритный	мягкий тонкий светло-серый ил
Бездонное	8,0	12,0	5,8	13	детритный	коричневый детритный ил из полуразложившейся ряски
М. Карстовое	3,8	11,0	5,9	12	глинистый	коричневая мелкоалевритовая глина
Жестководные озера возвышенности						
Харовое	1,6	17,5	6,7	8	детритный	тонкий голубовато-серый маслянистый ил
Ужиное	1,0	16,5	6,8	15	глинистый	серая мелкоалевритовая глина с фрагментами почвы
Подгорское	2,6	18,5	7,0	16	детритный	черный, тонкий маслянистый ил
Террасные озера						
Клюквенное	1,2	22,1	6,3	14	торфянистый	мягкий коричневый ил, с многочисленными остатками водной растительности
Лизинка	0,6	30,0	6,1	14	торфянистый	коричневый ил с обильным зообентосом и остатками водной растительности
Пойменные озера						
Б. Шелехметское	6,0	12,5	7,1	12	детритный	маслянистый черный ил с интенсивным запахом нефтепродуктов.

Примечание: ¹ – мелководье озера Золотенка, ² – показатель окислительно-восстановительного потенциала, выраженный в gH_2 , объединяющий в себе Eh и pH [22]. Анаэробные условия соответствуют $0 < gH_2 < 12-13$, микроаэрофильные – $12-13 < gH_2 < 18-20$, аэробные – $gH_2 > 20$

Таблица 2

Концентрации железа, показатели процесса железозавосстановления в илах и трофический статус озер Самарской Луки

Озера	Fe, мг/10 г сырого ила		Fe(III) в иле, %	C Fe _{вода} /C Fe _{ил.} , %	V _{Fe} · 10 ¹ , мг/г · сут.	Fe(II)-10 ² , мг/л	Трофический статус ³
	Fe _{общее}	Fe(II)					
1	2	3	4	5	6	7	8
Мелководные озера с окрашенной (гумифицированной) водой							
Клюквенное	1,81	1,06	41,44	1,27	1,31	64,80	гиперэвтрофный
Лизинка	1,25	0,75	40,00	2,19	1,27	56,02	эвтрофный
Серебрянка	4,10	3,02	26,34	0,70	1,26	62,80	эвтрофный
Золотенка	4,00	2,24	44,00	1,10	1,23	54,53	мезотрофный
Средняя ± доверительный интервал	2,79 ± 1,44	1,77 ± 1,03	37,95 ± 7,75	1,32 ± 0,62	1,27 ± 0,03	59,54 ± 4,93	–
Мелководные озера с бесцветной водой							

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Харовое	3,87	3,07	20,67	0,29	0,99	52,80	мезо-трофный
Ужиное	1,08	0,92	14,81	0,09	0,45	23,80	мезо-трофный
Средняя \pm доверительный интервал	2,48 \pm 2,73	2,00 \pm 2,11	17,74 \pm 5,74	0,19 \pm 0,20	0,72 \pm 0,53	38,30 \pm 28,42	–
Глубоководные озера с бесцветной водой							
Бездонное	2,85	2,59	9,13	1,03	0,98	46,60	эвтрофный
М. Карстовое	3,93	3,84	2,29	0,79	0,84	47,01	гиперэвтрофный
Б. Шелехметское	2,92	2,61	10,62	0,09	0,90	48,61	эвтрофный
Подгорское	2,82	2,36	16,32	0,13	0,97	47,20	гиперэвтрофный
Средняя \pm доверительный интервал	3,13 \pm 0,52	2,85 \pm 0,66	9,59 \pm 5,65	0,51 \pm 0,46	0,92 \pm 0,06	47,36 \pm 0,86	–

Примечание: ¹ – V_{Fe-10} – скорость железоредукции в илах в течение 10 суток в эксперименте; ² – Fe(II)-10, мг/л – концентрация железа в среде, восстановленного илами в течение 10 суток в эксперименте; 3 – трофический статус водоемов Самарской Луки, определенный на основе среднего индекса трофического состояния и шкалы трофности [21].

По среднестатистическим данным для мелководных озер (Клюквенное, Лизинка, Серебрянка) по сравнению с более глубоководными водоемами (Бездонное, М. Карстовое, Б. Шелехметское, Подгорское) характерно более высокое процентное содержание Fe(III) в илах, процентное соотношение концентрации общего железа, концентрации восстановленного железа в среде и максимальные скорости восстановления железа в илах (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучению железа в озерах посвящено много работ [10, 13, 16, 19, 23, 24]. На основе анализа результатов исследований авторов, в водоемах разной трофности схема круговорота железа имеет следующие общие стадии: 1 – поступление в водоем, 2 – осаждение в ил, 3 – восстановление в иле до закисных соединений [10].

Стадия 1: железо поступает в водоем со склоновым стоком с водосборной площади в окисленном состоянии в виде растворенных солей или взвесей и в виде растворимых закисных соединений или гуматов. *Стадия 2:* весной после вскрытия озера и обогащения воды кислородом во время циркуляции, соединения закисного железа начинают окисляться и выпадать в виде гидрата окиси, обо-

гащая железом поверхностные слои ила. *Стадия 3:* попав в грунт, железо переходит в восстановленную форму. При этом одна часть железа поглощается иловыми отложениями, а другая – образует растворимые закисные соли фосфорной кислоты, либо, что чаще, гидрокарбонаты железа. В этом непрерывном обмене железом между грунтом и водой участвует верхний слой ила толщиной приблизительно в 25 см. Наиболее активными соединениями железа, участвующими в круговороте железа между придонной водой и донными отложениями являются фосфаты, карбонаты и гидроксиды железа.

Далее существенное различие в дальнейшей судьбе продуктов железа проявляется уже в зависимости от типа водоема, главным образом от его трофического статуса [10]. Так, в олиготрофных водоемах гидрокарбонаты восстановленного железа начинают диффундировать к поверхности ила и при соприкосновении со слоями воды, насыщенными кислородом, окисляются железобактериями с образованием микрозон, обогащенных окисными соединениями железа. При захоронении этих микрозон терригенными осадками окисные соединения железа восстанавливаются за счет жизнедеятельности железоредукцирующих бактерий. В результате эти соединения вновь становятся подвижными, диффундиру-

ют к поверхности ила и вновь окисляются за счет деятельности железобактерий.

В мезотрофных, евтрофных и гиперевтрофных озерах образовавшиеся в илах фосфаты и гидрокарбонаты закисного железа в период летней стратификации диффундируют из ила в бескислородные придонные слои, где накапливаются. В периоды циркуляции они выносятся в водную толщу озера, где подвергаются быстрому вторичному окислению. При этом образуются фосфаты трехвалентного железа, гидроокиси или карбонаты, которые осаждаются и поступают в донные отложения. На этом заканчивается круговорот железа в мезотрофных и евтрофных озерах.

Осенью, когда под влиянием охлаждения восстанавливается вертикальная циркуляция, вода обогащается кислородом и железо вновь выпадает из водной массы в осадок. При зимней стагнации повторяется тот же процесс, что и летом.

В водоемах различного типа летняя стратификация железа связана с распределением кислорода и кислотностью воды. В ультраолиготрофных озерах железо в толще воды распределено равномерно. В большинстве олиготрофных озер непосредственно над дном имеется тонкий слой воды, в котором при падении кислорода содержание железа

повышается. Соответственно, в поверхностном слое ила происходит накопление железа. В евтрофных и дистрофных озерах неравномерность (стратификация) распределения железа в толще воды всегда хорошо выражена. В ацидотрофных же озерах стратификации железа не наблюдается, даже при наличии анаэробных условий у дна. В меромиктических озерах, где слои гипolimниона имеют больший удельный вес и кислород отсутствует, а полная циркуляция захватывает лишь верхние слои воды, концентрация железа в придонной воде может достигать значительных величин.

Из приведенных выше сведений авторов следует, что основными факторами в круговороте железа в водоемах являются трофность, распределение кислорода и кислотность воды.

Исследованные нами озера имеют мезотрофный – гиперэвтрофный трофический статус [21]. Следовательно, для эвтрофных – гиперэвтрофных стратифицированных озер Самарской Луки характерны следующие стадии круговорота железа: 1 – поступление в водоем, 2 – осаждение в ил, 3 – восстановление в иле до закисных соединений, 4 – диффундирование восстановленных соединений железа из ила в водную толщу, 5 – накопление восстановленных соединений железа в бескислородных придонных слоях (рис. 2).

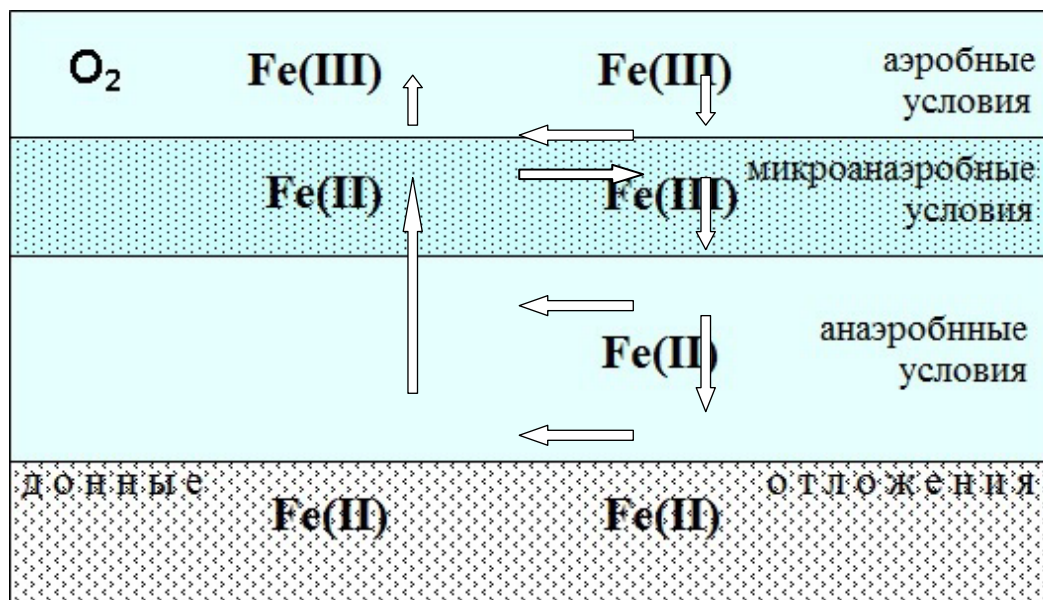


Рис. 2. Схема круговорота железа в озерах Самарской Луки с глубинами от 2,5 м до 8 м

Данная схема осуществляется в более глубоководных стратифицированных озерах Бездонное, М. Карстовое, Б. Шелехметское, Подгорское с глубинами 2,5–8 м. Восстановленное железо выходит из грунта и поступает в водную толщу – анаэробный гипolimнион и затем в металимнион. Следует подчеркнуть,

что окисление железа начинается в воде на границе с металимнионом, куда проникает кислород и создаются микроаэробные условия. Здесь же, в металимнионе, происходит и окисление определенных форм трехвалентного железа. Максимально активно окисление восстановленных форм железа происходит в

верхних слоях воды, обогащенных кислородом (рис. 2).

В мелководных озерах с глубинами менее 2-х метров (Клюквенное, Лизинка, Серебрянка, Харовое, Ужиное, мелководье озера Золотенка) во всей толще воды формируются окислительные условия. В придонном слое воды могут создаваться микроаэробные условия. Восстановленное в анаэробных илах железо поступает в воду и окисляется уже на поверхности дна и в придонных водных слоях (рис. 3). Переход железа из двухвалентного состояния в трехвалентное начинается на границе «придонная вода – дно». Активное окисление трехвалентного железа происходит в

вышележащей толще воды с окислительными условиями. Далее соединения трехвалентного железа оседают и переходят в восстановленные двухвалентные формы на границе «вода – дно» и в донных отложениях. Таким образом, в мелководных озерах круговорот железа имеет следующие стадии: 1 – поступление в водоем, 2 – осаждение в ил, 3 – восстановление в иле до закисных соединений, 4 – диффундирование восстановленных соединений железа из ила в водную толщу, 5 – окисление восстановленных соединений железа на поверхности донных отложений и в водной толще.

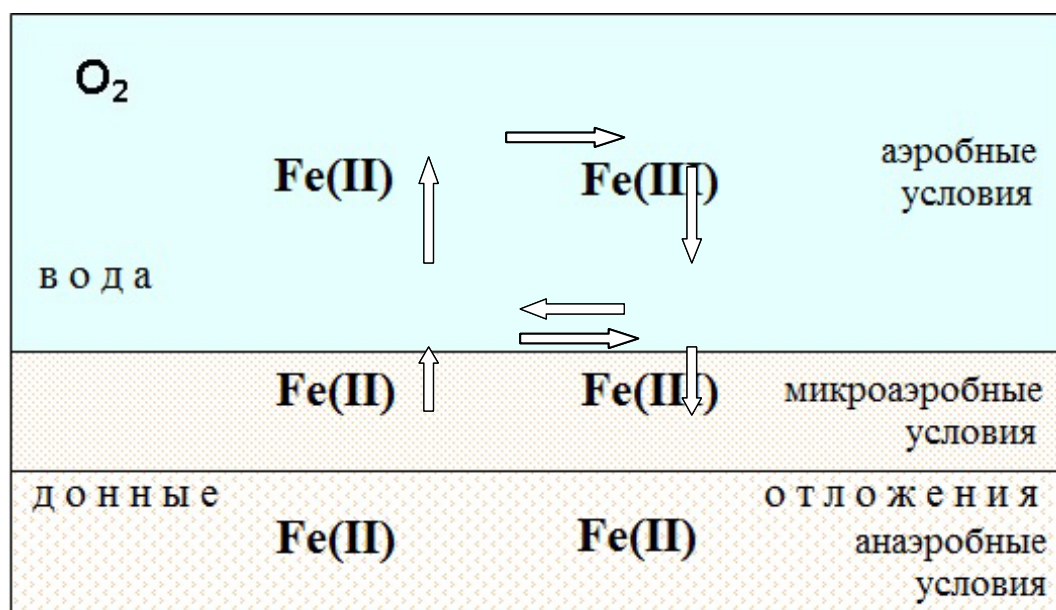


Рис. 3. Схема круговорота железа в мелководных озерах Самарской Луки с глубинами менее двух метров.

Мелководные озера также имеют эвтрофный – гиперэвтрофный статус, как и глубокие стратифицированные озера. Но благодаря небольшим глубинам, способствующим перемешиванию кислорода во всей толще водных слоев, в них формируется стадия окисления восстановленных соединений железа.

Кроме того, анализ показателей, характеризующих интенсивность процесса Fe(II)-восстановления, позволяет предположить, что в мелководных озерах Клюквенное, Лизинка, Серебрянка и в прибрежье оз. Золотенка формируется более быстрый цикл круговорота железа по сравнению с глубоководными озерами озерами Бездонное, М. Карстовое, Б. Шелехметское, Подгорское. Так, средняя скорость железовосстановления в илах V_{Fe} -10 мелководных озер составила $1,27 \pm 0,03$ мг/г·сут, в илах глубоководных озер – $0,92 \pm 0,06$ мг/г·сут, степень подвижности железа –

$1,32 \pm 0,62\%$ и $0,51 \pm 0,46\%$, концентрация восстановленного илами железа – $59,54 \pm 4,93$ мг/л и $47,36 \pm 0,86$ мг/л, соответственно (табл. 2). Следовательно, в мелководных озерах происходит более интенсивный круговорот железа, по сравнению с глубоководными стратифицированными озерами.

Обращает на себя внимание факт, что в мелководных озерах Харовое и Ужиное с карбонатными илами [21], регистрируются минимальные значения показателей интенсивности круговорота железа (табл. 2). Это может быть обусловлено нерастворимостью карбонатных форм железа, которые сорбируются донными отложениями. Подтверждением этого является установленные нами достоверные (при $p < 0,05$) обратные корреляции между содержанием гидрокарбонатов и скоростью железоредукции в илах ($R = -0,75$), степенью подвижности железа ($R = -0,73$) и содержани-

ем общего железа в придонной воде ($R = -0,69$) [21].

В илах озер с гумифицированной водой железо подвижнее, как следует из показателей железовосстановления, чем в карбонатных илах (табл. 2). В торфянистых илах озер Клюквенное и Лизинка, отличительной особенностью которых является высокое содержание гумусового вещества, скорость железовосстановления и степень подвижности железа максимальны (табл. 2). Это объясняется тем, что торфянистые илы обогащены ароматическими, хиноидными структурами, обуславливающими их высокую восстановительную активность. «Процесс окисления вещества в обогащенных торфом донных отложениях озер Клюквенное и Лизинка протекает с восстановлением ароматических компонентов гумуса и последующим переносом электронов на Fe(III). Высокая скорость реокисления восстановленного железа в мелководных озерах, обусловленная влиянием ряда факторов, приводит к быстрому восполнению пула Fe(III), что значительно ускоряет процесс Fe(III) редукции» [13, с. 150]. Кроме того нами обнаружено, что цветность (как косвенный показатель содержания гумуса в воде) положительно коррелирует со скоростью железоредукции в илах ($R = +0,73$) и степенью подвижности железа ($R = +0,87$). Отметим, что одним из факторов, увеличивающих скорость железоредукции является температура ($R = +0,66$; $p < 0,05$).

Рентгенофазовым анализом установлено, что одной из форм восстановленного железами в илах озера Серебрянка является фосфат двухвалентного железа – минерал вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \times 8H_2O$ [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Круговорот железа в малых разнотипных озерах Самарской Луки имеет следующие общие стадии: 1 – поступление в водоем, 2 – осаждение в ил, 3 – восстановление в иле до закисных соединений, 4 – диффундирование восстановленных соединений железа из ила в водную толщу. Далее в глубоководных стратифицированных озерах Бездонное, М. Карстовое, Б. Шелехметское, Подгорское происходит накопление восстановленных соединений железа в бескислородных придонных слоях. В мелководных озерах Клюквенное, Лизинка, Серебрянка, Харовое, Ужиное и в прибрежье оз. Золотенка осуществляется окисление восстановленных соединений железа на границе «вода – дно». В микроаэробных условиях процессы восстановления и

окисления железа протекают одновременно. Нами показано, что в мелководных озерах интенсивность круговорота железа значительно выше по сравнению с глубоководными стратифицированными озерами. Мелководность обеспечивает быстрый переход железа из двух- в трехвалентное состояние на поверхности донных отложений и в толще воды. Выявлены факторы, влияющие на интенсивность протекания цикла железа: мелководность, температура, содержание гумусового вещества и карбонатов. Выявлены показатели, с помощью которых можно оценить интенсивность круговорота железа в экосистеме малых озер: скорость железоредукции в илах, степень подвижности железа, процентное содержание трехвалентного железа в иле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Lovley D.R.** Microbial oxidation of organic matter coupled to the reduction of the Fe(III) and Mn(IV) oxides // *Catena*. 1992. V. 21. P. 101-114.
2. **Lovley D.R.** Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // *Microbiology Reviews*. 1991. V. 55. P. 259-287.
3. **Lovley D.R.** Dissimilatory metal reduction: from Early Life to Bioremediation // *ASM New*. 2002. V. 68. P. 231-237.
4. **Илялетдинов А.Н.** Микробиологические превращения металлов. Алма-Ата: Наука, 1984. 268 с.
5. **Косов В.И., Косова И.В.** Экология озера Селигер. Тверь: Изд. дом «Булат», 2001. 344 с.
6. **Линник П.Н., Набиванец Б.И.** Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
7. **Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н.** Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 2002. 334 с.
8. **Boström V., Jansson M., Forsberg C.** Phosphorus release from lake sediments // *Archiv für Hydrobiologie. Ergebnisse der Limnologie*. 1982. Bd. 18. P. 5-59.
9. **Хатчинсон Д.Э.** Лимнология. М.: Прогресс, 1969. 592 с.
10. **Кузнецов С.И.** Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.
11. **Miles C.J., Brezonik P.L.** Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle // *Environmental Science & Technol.* 1981. V. 15, № 9. P. 1089-1095.
12. **Страхов Н.М.** Избранные труды. Проблемы осадочного рудообразования. М.: Наука, 1986. С. 218-219, 288-290.
13. **Потехина Ж.С.** Метаболизм Fe(III) восстанавливающих бактерий. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2006. 225 с.
14. **Степанова И.К.** Определение железа в минеральной составляющей взвесей // *Биология*

внутренних вод: Информ. бюл. 1982. № 53. С. 71-74.

15. **Лазо Ф.И.** Закономерности распределения реакционноспособного железа в осадках Байкала (мелководье северной оконечности) // Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и донные отложения. Вып. 5. Иркутск: СО АН СССР, 1981. С. 80-82.

16. **Гранина Л.З.** Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. 160 с.

17. **Калиненко В.О.** О железобактериях в «бесжелезистых водах» // Микробиология. 1946. Т. 15, вып. 1. С. 31-41.

18. **Перфильев Б.В.** Микроразнообразие строения иловых озерных отложений и методы его исследования. М.; Л.: Наука, 1972. 216 с.

19. **Мартынова М.В.** Донные отложения как составляющая лимнических экосистем. М.: Наука, 2010. 243 с.

20. **Lovley, D.R., Phillips, E.J.P.** Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments // Applied Environmental Microbiology. 1986. V. 51. P. 683-689.

21. **Жариков В.В., Горбунов М.Ю., Уманская М.В., Быкова С.В., Шерьшева Н.Г.** Экология сообществ бактерий и свободноживущих инфузорий малых водоемов Самарской Луки / под ред. д.б.н. В.В. Жарикова. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2007. С. 145-154.

22. **Романенко В.И.** Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. Л.: Наука, 1985. 295 с.

23. **Верховцева Н.В.** Трансформация соединений железа гетеротрофными бактериями: Дис. ... д-ра биол. наук. М., 1993. 322 с.

24. **Пиневич А.В.** Микробиология железа и марганца. СПб.: Изд-во Санкт-Петерб. ун-та, 2005. 374 с.

25. **Шерьшева Н.Г., Осипов Г.А.** Трансформация структуры микробного сообщества в восстановительном процессе в донных отложениях озера Серебрянка (Самарская Лука) // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15, № 3 (1). С. 489-496.