

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS  
JŪROS TECHNOLOGIJŲ IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS  
GAMTOS MOKSLŲ KATEDRA

**MANGANO IR GELEŽIES DINAMIKA IR VIRSMAI  
DUMBLO NUOSĖDOSE**

Ekologijos ir aplinkotyros studijų programos magistro  
baigiamasis darbas

Autorius

GMNEA15 Greta Žebrauskaitė

Vadovas

doc. dr. Mindaugas Žilius

Konsultantas

dr. Jolita Petkuvienė

Reg. nr. ....

Klaipėda, 2017

## SANTRAUKA

Greta Žebrauskaitė

### **MANGANO IR GELEŽIES DINAMIKA IR VIRSMAI DUMBLO NUOSĖDOSE**

Ekologijos ir aplinkotyros studijų programos magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovas: doc. Dr. Mindaugas Žilius

Konsultantas: dr. Jolita Petkuvienė

Klaipėdos universitetas

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Gamtos mokslų katedra

Klaipėda, 2017

Darbo apimtis: 57 psl., 7 lent., 13 pav.

Raktažodžiai: manganas, geležis, redukcija, oksidacija, dugno nuosėdose, Kuršių marios.

Eutrofikacija yra procesas, kurio metu dėl maistmedžiagių pertekliaus vandens telkiniuose vyksta spartus mikro- ir makrodumблиų dauginimasis. Tarpiniai vandens telkiniai tokie kaip estuarijos, tarp jų ir Kuršių marios, nuolat gauna didžiulius maistmedžiagių kiekius iš žemyninės dalies, todėl nuolat susiduria su eutrofikacijos reiškiniu. Susidarius tam tikroms sąlygoms – atsiradus deguonies stygiui ir padidėjus organinės medžiagos sedimentacijai – dugno nuosėdose prasideda metalų redukcijos procesas, kurių metu į priedugnio vandenį gali patekti su geležimi surištas fosforas. Todėl keliamas šio darbo tikslas: įvertinti mangano ir geležies apykaitą ir biogeocheminius virsmus redukuotose Kuršių marių nuosėdose.

Tyrimo objektas – mangano ir geležies apykaita ir biogeocheminiai virsmai nuosėdose. Dugno nuosėdų ir vandens mėginiai buvo imami 2015 metų laikotarpiu vasario, balandžio, rugpjūčio ir lapkričio mėnesiais, taip reprezentuojant skirtingus sezonus. Su dalelėmis asocijuotos redukuotos geležies Fe(II) didžiausios koncentracijos buvo aptinkamos 5 – 10 cm gylyje, su dalelėmis asocijuotos oksiduotos geležies Fe(III) ir mangano Mn(IV) – 5 – 10 cm gylyje, ištirpusio mangano ( $Mn^{2+}$ ) ir geležies ( $Fe^{2+}$ ) – 8,5 cm gylyje. Įvertinus tiek difuzinę, tiek bendrąją apykaitą nustatyta, kad ištirpę tiek manganas, tiek geležis į priedugnį pateko žiemos ir pavasario sezonais. Didžiausiu bendrosios mangano apykaitos greičiu pasižymėjo vasaros sezonas, o geležies – žiemos

sezonas. Žiemos – pavasario sezonu vyko intensyvi mangano ir geležies redukcija, vasaros metu – mangano redukcija ir geležies oksidacija, o rudens metu – mangano ir geležies oksidacija. Organinė anglis turėjo statistiškai reikšmingą poveikį su dalelėmis asocijuotai geležiai (Fe (II ir III)) ir  $Mn^{2+}$ , mangano ir geležies difuzinei apykaitai, geležies bendrajai apykaitai. Tuo tarpu temperatūra – mangano ir geležies difuzinei apykaitai, o deguonis – mangano ir geležies difuzinei apykaitai bei geležies bendrajai apykatai, nitratai – mangano ir geležies bendrajai apykaitai.

## SUMMARY

Greta Žebrauskaitė

### **DYNAMICS AND TRANSFORMATION OF MANGANESE AND IRON IN MUDDY SEDIMENT**

Master thesis in Ecology and Environmental Sciences

Supervisor: doc. Dr. Mindaugas Žilius

Advisor: dr. Jolita Petkuvienė

Klaipėda University

Faculty of Marine Technology and Natural Sciences

Department of Natural Sciences

Klaipėda, 2017

Work's size: 57 pages, 7 tables, 13 pictures.

Key words: manganese, iron, oxidation, reduction, bottom sediments, Curonian lagoon.

Eutrophication is a process, when aquatic bodies are affected by high nutrients loads, which is followed by rapid reproduction of micro- and macralgae. Transitional systems as estuaries, including Curonian lagoon, constantly face high loads of nutrients so there eutrophication process is a common phenomena. Under certain conditions – establishment of hypoxia and elevated sedimentation of organic matter to surface sediment – reductive processes are initiated and then dissolved phosphorus liberated to pore water due to reduction of solid phase iron. Therefore the goal of the master thesis is to evaluate fluxes (net and diffusive) and biogeochemical transformations of manganese and iron in the reduced sediment of the Curonian lagoon.

The object of this research is to estimate fluxes (net and diffusive) and biogeochemical transformations of manganese and iron. Water and sediment samples were collected during February, April, August and November in 2015, representing different seasons. The highest concentration of solid phase reduced iron Fe(II) were found in 5 – 10 cm depth, while lowest – in 0 – 0,5 cm depth. Highest concentrations of solid phase oxidized iron Fe(III) – in 0 – 0,5 cm depth, lowest – in 5 – 10 cm depth. The highest concentrations of solid phase manganese Mn(IV) – in 5 – 10 cm depth, while lowest – in 0 – 0,5 depth, except for winter season where highest concentrations of Mn(IV) were found in 0 – 0,5 cm depth. The highest concentrations of dissolved  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$

were found in 8,5 cm depth. There were no statistically significant differences between different seasons.

The diffusive fluxes of both manganese and iron was always directed from sediment to near bottom water, with highest efflux in autumn. The direction of net flux of manganese and iron varied among seasons. The highest net flux of manganese from bottom water to sediment was observed during summer, while highest efflux of iron occurred during winter. Comparison both net and diffusive fluxes, suggest that dissolved manganese and iron accumulated in bottom water during winter and spring seasons. In winter – spring period, both iron and manganese reduction was a dominant process, in summer – manganese reduction and iron oxidation, whereas in autumn season – both manganese and iron oxidation. Organic matter had a statistically significant effect to solid phase iron (Fe(II) and Fe(III)),  $Mn^{2+}$ , and diffusive flux of manganese and net flux of iron. Bottom water temperature had a statistically significant effect to diffusive flux of manganese and iron, bottom oxygen concentration was important factor to diffusive flux of manganese and iron, net flux of iron flux, nitrates - to net fluxes of manganese and iron.

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

**1 lentelė.** Bendrojo mangano išskyrimas iš nuosėdų.

**2 lentelė.** Vandens temperatūra, deguonies ir nitratų koncentracijos paviršiaus ir priedugnio sluoksniuose, Nidos tyrimo stotyje.

**3 lentelė.** Mangano ir geležies koncentracijos priedugnio sluoksnyje, Nidos tyrimų stotyje.

**4 lentelė.** Organinės medžiagos pasiskirstymas įvairuose nuosėdų gyliuose, Nidos tyrimų stotyje.

**5 lentelė.** Ištirpusios geležies ir mangano difuzinės apykaitos greičiai skirtingais sezonais, Nidos tyrimų stotyje.

**6 lentelė.** Su dalelėmis asocijuotos geležies ir mangano pasiskirstymas nuosėdose skirtingose estuarinėse sistemose.

**7 lentelė.** Ištirpusio geležies ir mangano pasiskirstymas poriniame vandenyje skirtingose estuarinėse sistemose.

## PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

- 1 pav.** Biogeocheminių procesų zoniškumas nuosėdose (redaguota pagal Burdige, 1993).
- 2 pav.** Fosforo ir geležies apykaitos susietumas (redaguota pagal Rozan et al., 2002).
- 3 pav.** Tyrimų vieta Kuršių mariose (pažymėta N raide) (parengė J. Mėžinė)
- 4 pav.** Nuosėdų parametrų ir procesų tyrimo schema.
- 5 pav.** Su dalelėmis asocijuotos geležies (redukuotos geležies (Fe(II)) ir oksiduotos geležies (Fe(III)) pasiskirstymas skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – rudenis.
- 6 pav.** Su dalelėmis asocijuoto mangano pasiskirstymas skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – rudenis.
- 7 pav.** Ištirpusio mangano ( $Mn^{2+}$ ) ir geležies ( $Fe^{2+}$ ) pasiskirstymas poriniame vandenyje skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – rudenis.
- 8 pav.** Geležies bendroji apykaita žiemos, pavasario, vasaros ir rudens sezonais.
- 9 pav.** Mangano bendroji apykaita žiemos, pavasario, vasaros ir rudens sezonais.
- 10 pav.** Mangano oksidacijos (žalios spalvos stulpelis) ir redukcijos (raudonos spalvos stulpelis) greičiai skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – rudenis.
- 11 pav.** Geležies oksidacijos (žalios spalvos stulpelis) ir redukcijos (raudonos spalvos stulpelis) greičiai skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – rudenis.
- 13 pav.** Pagrindinių aplinkos veiksnių, darančių įtaką mangano ir geležies virsmams, sezoniškumas.

## TERMINŲ ŽODYNAS

Oksidacija – cheminis procesas, kurio metu atomai, molekulės ar jonai atiduoda elektronus, todėl didėja jų oksidacijos laipsnis.

Oksidatorius – atomas, molekulė arba jonas, kuri priima elektronus (yra elektronų akceptorius).

Redukcija – cheminis procesas, kurio metu atomai, molekulės ar jonai priima elektronus, todėl mažėja jų oksidacijos laipsnis.

Reduktorius – atomas, molekulė arba jonas, kuris atiduoda elektronus (yra elektronų donoras).

Su dalelėmis asocijuotas manganas ir geležis – mangano ir geležies mineralai (oksidai, hidroksidai ir oksihidroksidai), kurie yra adsorbavęsi prie nuosėdų dalelių.

Redukuotas manganas ir geležis – po mangano ir geležies mineral redukcijos susidarę divalenčio mangano ( $Mn^{2+}$ ) ir divalentės geležies ( $Fe^{2+}$ ) jonai.

## **TURINYS**

<b>IVADAS</b>	3
<b>I. LITERATŪROS APŽVALGA</b>	4
1.1 Biogeocheminių procesų zoniškumas paviršinėse dugno nuosėdose	4
1.1.1 Elektronų akceptorių pasiskirstymas nuosėdose ir jų termodinaminė analizė	4
1.1.2 Nitratų redukcija ir oksidacija nuosėdose	5
1.1.3 Geležies ir mangano redukcija ir oksidacija nuosėdose	6
1.1.3.1 Mangano ir geležies redukcija	6
1.1.3.2 Mangano ir geležies oksidacija	9
1.1.4 Sulfatų redukcija ir oksidacija nuosėdose	11
1.2 Mangano ir geležies biogeocheminiai virsmai estuarinėse sistemose	12
1.2.1 Geležies ir mangano formos, aptinkamos nuosėdose ir jų pasiskirstymas	12
1.2.2 Mangano ir geležies virsmai estuarinėse sistemose	13
1.3 Aplinkos veiksniai, darantys įtaką mangano ir geležies virsmams ir apykaitai ir bendri estuarijų bruožai	14
<b>II. TYRIMO METODAI IR MEDŽIAGA</b>	18
2.1 Tyrimų vietos aprašymas	18
2.2 Mėginių paėmimas ir inkubacija	19
2.3 Bendrosios apykaitos matavimas ir apskaičiavimas	21
2.4 Porinio vandens ekstrakcija ir nuosėdų	21
2.5 Oksiduoto mangano ir geležies formų, asocijuotų su dalelėmis, nustatymas	21
2.6 Difuzinės apykaitos apskaičiavimas	23
2.7 Oksidacijos ir redukcijos greičio apskaičiavimas	23
2.8 Statistinių metodų taikymas	23
2.9 Cheminės analizės metodai	24
<b>III. TYRIMO REZULTATAI</b>	25
3.1 Priedugnio vandens charakteristikos skirtingais sezonais	25
3.2 Dugno nuosėdų charakteristikos skirtingais sezonais	26
3.3 Ištirpusio mangano ir geležies pasiskirstymas poriniame vandenyje skirtingais sezonais	29

3.4 Ištirpusio geležies ir mangano difuzinė apykaita tarp dugno nuosėdų ir priedugnio vandens skirtingais sezonais	30
3.5 Ištirpusio geležies ir mangano bendroji apykaita tarp dugno nuosėdų ir priedugnio vandens skirtingais sezonais	31
3.6 Mangano ir geležies redukcijos ir oksidacijos greičiai skirtingais sezonais	33
<b>IV. TYRIMO REZULTATŲ APTARIMAS</b>	<b>36</b>
4.1 Geležies ir mangano dinamika ir formų pasiskirstymas nuosėdose	36
4.2 Geležies ir mangano apykaita tarp dugno nuosėdų ir vandens	38
4.3 Geležies ir mangano reikšmė estuarinėse sistemose	40
<b>IŠVADOS</b>	<b>42</b>
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b>	<b>43</b>

## ĮVADAS

Manganas ir geležis – svarbūs elementai sausumos ir vandens ekosistemose. Čia jie aptinkami įvairiose formose, kurias galima skirti į su dalelėmis asocijuotą fazę, kurią sudaro įvairūs mangano ir geležies mineralai bei ištirpusią fazę, kuria apibūdinami geležies ir mangano mineralų redukcijos metu susidarę divalentės geležies ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ir divalenčio mangano ( $\text{Mn}^{2+}$ ) jonai, aptinkami nuosėdų poriniame bei priedugniniame vandenyje. Didžiąją dalį su dalelėmis asocijuotos fazės sudaro mangano bei geležies oksidai (Canfield et al., 2005).

Viena iš dažniausių priekreantės ir vidaus vandens telkinius, tarp jų – ir Kuršių marias veikiančių problemų yra melsvabakterių žydėjimas (Žilius et al., 2014). Viena svarbiausių melsvabakterių augimo sąlygų – pakankamas azoto ir fosforo kiekis. Dugno nuosėdos tampa svarbiu fosforo šaltiniu kai jo prietaka su Nemunu yra mažiausia (Petkuvienė et al., 2016). Susidarius deguonies trūkumui (hipoksijai,  $\text{O}_2 < 63 \mu\text{mol/l}$ ) ir sumažėjus nitratų kiekiui dugno nuosėdose prasideda mangano oksidų redukcija, tačiau dėl jų nedidelio kiekio gana greitai pradedama redukuoti ir geležis. Geležies oksidai geba pririšti nuosėdose esančius fosfatus, kurie redukcijos metu išlaisvinami ir patenka į priedugnio vandenį taip sudarant sąlygas tolimesniam mikrodumblių augimui (Heijs et al., 2000). Todėl mangano ir geležies formų dinamikos ir virsmų tyrimai yra svarbūs Kuršių mariose, siekiant suvokti fosforo judrumą dugno nuosėdose ir jo akumuliaciją priedugnio vandenyje.

Darbo tikslas: įvertinti mangano ir geležies apykaitą ir biogeocheminius virsmus redukuotose Kuršių marių nuosėdose.

Darbo uždaviniai:

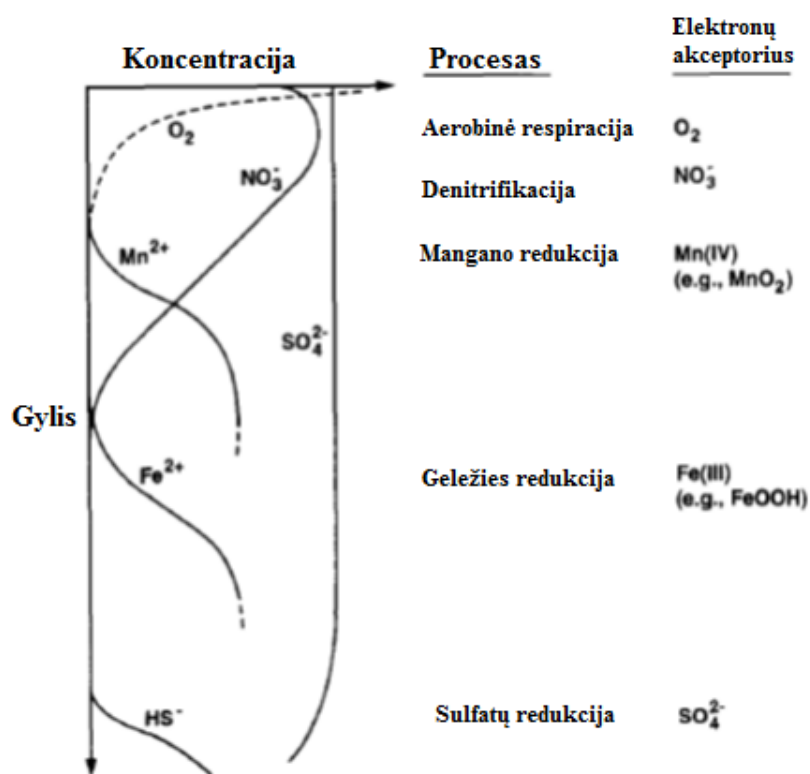
1. Išskirti pagrindines redukuotas ir oksiduotas geležies bei oksiduoto mangano formas, asocijuotas su dalelėmis;
2. Įvertinti poriniame vandenyje ištirpusio mangano ir geležies sezoninę dinamiką;
3. Apskaičiuoti difuzinę ištirpusio mangano ir geležies apykaitą tarp dugno nuosėdų ir priedugnio vandens;
4. Išmatuoti ištirpusio mangano ir geležies bendrąją apykaitą tarp dugno nuosėdų ir priedugnio vandens;
5. Apskaičiuoti mangano ir geležies oksidaciją ir redukciją dugno nuosėdose;
6. Nustatyti galimus aplinkos veiksnius, turinčius įtakos mangano ir geležies apykaitai ir virsmams.

## LITERATŪRINĖ APŽVALGA

### 1.1 Biogeocheminių procesų zoniškumas paviršinėse dugno nuosėdose

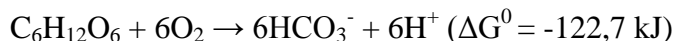
#### 1.1.1 Elektronų akceptorių pasiskirstymas nuosėdose ir jų termodinaminė analizė

Deguonis, nitratai, mangano ir geležies oksidai bei sulfatai yra naudojami kaip elektronų akceptoriai nuosėdose vykstantiems oksidacijos-redukcijos procesams. Vienas iš pagrindinių nuosėdose vykstančių procesų – organinės medžiagos oksidacija, kuri vyksta naudojant šiuos elektronų akceptorius (Burdige, 1993). Jie yra naudojami ne vienu metu (1 pav.), ir tokių jų pasiskirstymą lemia termodinaminiai principai. Tiriant organinės medžiagos skaidymo, atliekamo heterotrofinių organizmų, termodinaminius ypatumus, didelis dėmesys skiriamas energijos kiekiui, gaunamam su skirtingais galutiniais elektronų akceptoriais. Šių elektronų akceptorių naudojimo eiliškumas priklauso nuo Gibso energijos išeišos, oksiduojant organinę medžiagą: su deguonimi ši išeiška didžiausia, tuo tarpu su  $\text{SO}_4^{2-}$  – mažiausia. Remiantis antruoju termodinamikos dėsniu, dalis energijos, gautos skaidant organinę medžiagą, virsta šiluma, o kita dalis gali būti paversta darbu, todėl Gibso laisvoji energija ( $\Delta G^0$ ) yra termodinaminis potencialas, kuris gali būti paverstas darbu. Taigi, mikroorganizmai gautą energiją panaudoja augimui (LaRowe, Van Capellen, 2011).



1 pav. Biogeocheminių procesų zoniškumas nuosėdose (redaguota pagal Burdige, 1993).

Galima palyginti skirtingas Gibso energijos išėigas, kai gliukozė yra oksiduojama naudojant skirtingus galutinius elektronų akceptorius. Oksiduojant gliukozę deguonimi, Gibso energijos išėiga yra didžiausia (LaRowe, Van Capellen, 2011):



Tačiau deguonies suvartojimo greitis yra didelis, todėl ir jo prasiskverbimo gylis nedidelis – dumblingose ar molingose nuosėdose jis siekia iki 1 mm (Žilius et al., 2012). Gyliu oksinio sluoksnio, naudojamas kitas elektronų akceptorius – nitratai. Oksiduojant gliukozę su nitratais, energijos išėiga yra šiek tiek mažesnė (LaRowe, Van Capellen, 2011):



Išėikvojus nitratus nuosėdose, organinės medžiagos redukcija gali būti vykdoma ir kaip galutinius elektronų akceptorius naudojant mangano oksidus, pavyzdžiui, piroluzitą, kuris yra vienas iš dažniausių mangano oksidų nuosėdose. Tačiau pati mangano redukcija nėra labai svarbus procesas organinės medžiagos mineralizacijoje daugiausia dėl to, jog mangano kiekiai nuosėdose nėra labai dideli (LaRowe, Van Capellen, 2011):

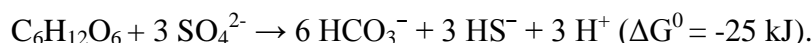


Sunaudojus mangano oksidus, energetiškai palanku oksidacijai naudoti geležies oksihidroksidus ir oksidus (LaRowe, Van Capellen, 2011):



Tačiau šį mineralą naudoti nėra taip palanku, kaip geležies hidroksidą ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), kurio energijos išėiga gali siekti -30 kJ.

Po geležies oksidų bei hidroksidų energetiškai palankiausia naudoti sulfatus (LaRowe, Van Capellen, 2011):



Kai visi elektronų akceptoriai būna sunaudoti, tuomet organinė medžiaga yra naudojama anaerobinio kvėpavimo metu ir fermentuojama, susidarant metanui (Middelburg, Levin, 2009).

### 1.1.2 Nitratų redukcija ir oksidacija nuosėdose

Denitrifikacija – zoto oksidų ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) redukcija iki dujinių oksidų ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) arba molekulinio azoto ( $\text{N}_2$ ), kurią vykdo aerobiniai mikroorganizmai. Visi nitratai, naudojami denitrifikacijos metu, susidaro nitrifikacijos (amonio oksidacijos) metu arba dėl molekulinės difuzijos pateke iš priedugnio vandens. Denitrifikacija yra vienas iš pagrindinių būdų, kuriais fiksuotas azotas pašalinamas iš vandens ekosistemų. Nitratus gali redukuoti organinė medžiaga,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$  (Yoon, Benner, 1992; Luther et al., 1997).

Nitratų redukcijos metu vietoje azoto dujų gali susidaryti amonis ( $\text{NH}_4^+$ ). Šis procesas gali vykti tiek dirvožemyje, tiek jūrinėse nuosėdose, kai susidaro anaerobinės sąlygos (Knowles, 1982). Nitratai veikia kaip galutiniai elektronų akceptoriai (yra redukuojami), kai aplinkoje nėra deguonies ( $< 63 \mu\text{mol/l O}_2$ ). Denitrifikacija gali būti laikoma svarbiu veiksniu organinės medžiagos oksidacijoje – denitrifikacijos metu gali būti pašalinama iki 38 % susidarancios organinės medžiagos (Yoon, Benner, 1992; Middelburg, Levin, 2009).

Didžiausią įtaką denitrifikacijos ir nitrifikacijos procesams turi deguonis ir temperatūra. Dėl deguonies buvimo vyksta nitrifikacijos procesas, be kurio nuosėdos nebūtų aprūpintos nitratais tuomet, kai šios medžiagos nėra priedugnio vandenyje. Deguonies svarbą nitrifikacijai ir denitrifikacijai rodo tai, kad anoksinėse (deguonies nebuvimo) sąlygose sustoja tiek nitrifikacijos, tiek denitrifikacijos procesai. Denitrifikaciją taip pat paveikia temperatūra - vasaros metu denitrifikacija vyksta šešis, o pavasarį – tris kartus greičiau nei žiemą (Yoon, Benner, 1992). Aukšta temperatūra teigiamai paveikia denitrifikacijos procese dalyvaujančių enzymų aktyvumą – enzimai aktyviausi 5-20 °C temperatūroje (Holtan-Hartwig et al., 2002).

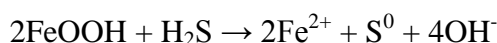
Denitrifikaciją vykdo *Halobacterium* ir *Pyrobaculum* genčių archėjos, bei *Pseudomonas*, *Aquaspirillum*, *Azospirillum*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Rhodobacter*, *Beggiatoa*, *Thiobacillus*, *Thioploca*, *Paracoccus* genties bakterijos (Canfield et al., 2005).

### **1.1.3 Geležies ir mangano redukcija ir oksidacija nuosėdose**

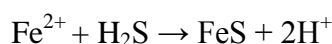
#### **1.1.3.1 Mangano ir geležies redukcija**

Mangano ir geležies redukcija – procesas, kurio metu keturvalentis manganas ( $\text{Mn(IV)}$ ) ir trivalentė geležis ( $\text{Fe(III)}$ ) yra redukuojami iki  $\text{Mn}^{2+}$  ir  $\text{Fe}^{2+}$  jonų. Tai gali būti tiek mikrobiologinis (biotinis), tiek cheminis (abiotinis) procesas (Burdige, 1993; Lovley et al., 2004). Šis procesas yra svarbus oksiduojant organinę medžiagą ir teršalus vandens aplinkoje, taip pat turi įtakos geležies, mangano, toksinių metalų, fosfatų pasiskirstymui nuosėdose (Lovley, 1991). Geležies ir mangano oksidus gali redukuoti nitritai, organinės rūgštys (pvz., piruvatas, oksalatas), aromatiniai junginiai (Burdige, 1993). Šių metalų oksidai yra redukuojami susidarius hipoksinėms sąlygoms ( $\text{O}_2 < 63 \mu\text{M}$ ) (Kristiansen et al., 2002).

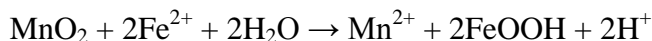
Abiotinė redukcija. Kai nuosėdose esantys geležies hidroksidai redukuojami vandenilio sulfidų (Rozan et al., 2002):



Po šios reakcijos susidariusi divalentė geležis iš karto reaguoja su geležies sulfidais, dėl to poriniame vandenyje aptinkamos mažos koncentracijos vandenilio sulfidų (Rozan et al., 2002):



H<sub>2</sub>S, Fe<sup>2+</sup> gali redukuoti mangano oksidus (Lovley, Phillips, 1988; Kristiansen et al., 2002):



Manganas gali būti redukuojamas ir geležies sulfidų (Aller, 1994; Hulth et al., 1999):

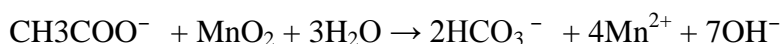
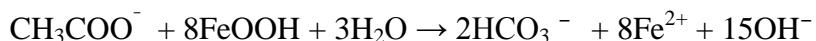


Mangano oksidai gali būti redukuojami amonio – keturvalentis manganas amonį oksiduoja iki azoto dujų, o trivalentis manganas gali oksiduoti iki nitratų (Luther et al., 1997; Anschutz et al., 2005).

Nitratai taip pat oksiduoja geležies sulfide, susidarant azoto dujoms (Hulth et al., 1999):



Mikrobiologinė redukcija. Mikrobiologinė redukcija gali būti skirstoma į disimiliacinę ir asimiliacinę. Disimiliacinė redukcija – Fe(III) ir Mn(IV) naudojimas organizmų metabolizme, kai jie veikia kaip išoriniai elektronų akceptoriai. Fe (III) yra redukuojamas iki Fe<sup>2+</sup>, o Mn (IV) redukuojamas iki Mn<sup>2+</sup> (Canfield et al., 2005):



Asimiliacinės redukcijos metu Fe(III) ir Mn(IV) yra redukuojami, o po to asimiliuojami į enzymų, kofaktorių, magnetosomų ir kitų vidinių ląstelės darinių sudėtį. O disimiliacinės redukcijos metu redukuoti geležies ir mangano jonai kaupiasi ląstelės išorėje (Lovley, 1991).

Mangano ir geležies oksidus redukuojančių mikroorganizmų bioįvairovė yra iširta pakankamai gerai. Dauguma organizmų, kurie sugeba redukuoti mangano oksidus, sugeba redukuoti ir geležies oksidus (Lovley et al., 2004). Metalų redukcijos metu naudojami įvairūs elektronų donorai: siera ir jos junginiai, vandenilis, organinės rūgštys, aromatiniai junginiai (Lovley, 1991). Panašūs metalus redukuoti gebantys mikroorganizmai buvo priskirti *Geobacteraceae* šeimai (Vandieken et al., 2006). Sierą ir jos junginius geba oksiduoti ir kaip galutinius elektronų akseptorius geležies ir mangano oksidus naudoti *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Sulfolobus acidocaldarius* (Brock, Gustafson, 1974). Yra ir organizmų, kurie geba oksiduoti vandenilį ir kaip elektronų akseptorius naudoti Mn(IV) ir Fe(III): *Pseudomonas sp.* (Balashova, Zavarzin, 1980), *Shewanella putrefaciens* (Lovley et al., 1989). Tarp organinių rūgščių oksidatorių paminėtini *Geobacter metallireducens* (Lovley et al., 1993), *Shewanella putrefaciens* (Lovley, 1991).

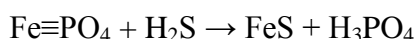
Aromatiniai junginiai yra gana dažni natūraliai aplinkoje susidarančios organinės medžiagos, taip jie yra ir antropogeniniai teršalai. Tad jų oksidavimas tampa svarbiu mechanizmu šių teršalų

neutralizavime. Tarp į aplinką patenkančių aromatinių junginių paminėtini toluenas, fenolis, p-krezolis, benzoatas, benzilalkoholis, benzaldehidas, p-hidroksibenzoatas, p-hidroksibenzilalkoholis, p-hidroksibenzaldehidas (Lovley, 1991). Pirmasis mikroorganizmas, kuris buvo nustatytas kaip galintis oksiduoti šiuos junginius – *G. metallireducens*. Tačiau aromatinių junginių oksidavimui kaip galutinis elektronų akceptorius naudojamas tik Fe (III) (Lovley, Lonergan, 1990).

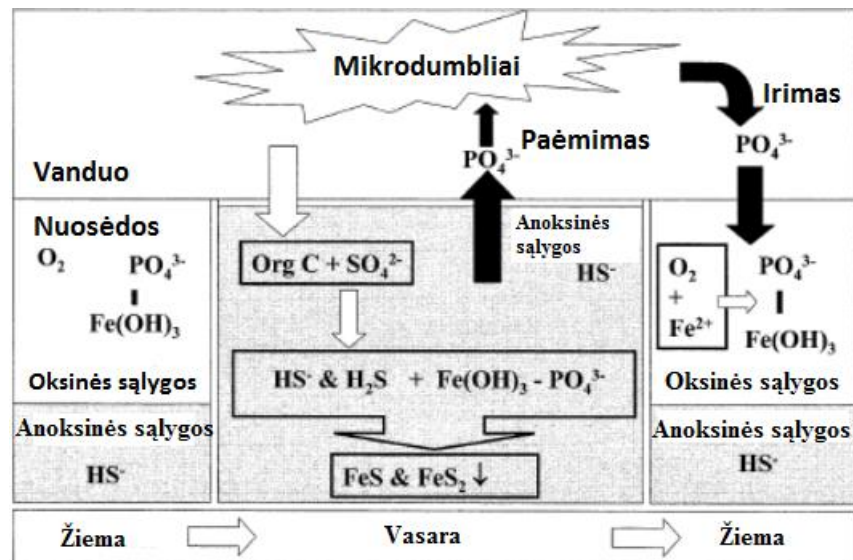
Mangano redukcijos riba – gylis, kuriame deguonies koncentracija poriniame vandenyje pasiekia nulį (Reimers et al., 1992). Nesant deguonies, prasideda su dalelėmis asocijuotų mangano bei geležies oksidų redukcija. Tačiau ši riba nėra lokalizuota giliai - mangano redukcija pradeda vykti jau pirmuose dviejuose centimetruose, čia aptinkamos ir didžiausios oksiduoto su dalelėmis asocijuoto mangano koncentracijos, gilesniuose sluoksniuose padidėja redukuoto mangano koncentracijos (Aller, 1994; Thamdrup et al., 1994; Kristiansen et al., 2002; Anschutz et al., 2005). Geležies redukcijos riba yra maždaug 1 cm žemiau mangano redukcijos ribos (Kristiansen et al., 2002).

Geležies oksidų redukcija yra svarbi ir fosforo apykaitoje. Fosforas yra vienas iš pagrindinių elementų, kuris skatina pirminės produkcijos susidarymą ir taip prisideda prie eutrofikacijos pasireiškimo vandens telkiniuose. Vandens sistemose, kuriose vyrauja lėta vandens apykaita, dominuoja fosfatų apykaita tarp dugno nuosėdų ir vandens. Dažniausiai aptinkamos fosforo formos nuosėdose yra su geležimi ir su kalciu surišti fosfatai (Heijs et al., 2000; Thouvenot-Korppoo et al., 2010).

Geležies oksidai gali adsorbuoti ištirpusius fosfatus ir taip pašalinti juos iš porinio vandens – geležies oksidų buvimas nuosėdų paviršiuje gali veikti kaip barjeras, neleidžiantis fosfatams patekti į priedugninį vandenį. Tačiau tai nėra pastovus fenomenas, nes susidarius anoksinėms ar hipoksinėms sąlygoms, pradedami naudoti kiti elektronų akceptoriai nei deguonis, tarp jų – sulfatai (susidaro vandenilio sulfidas) bei geležies oksidai, prie kurių yra adsorbuoti fosfatai. Anoksinės sąlygos nepaveikia su kalciu surištu fosfatų, tuo metu prasideda intensyvus fosfatų patekimas į porinį, o galiausiai ir į priedugninį vandenį, nes vandenilio sulfidai gali reaguoti su geležies oksidais:



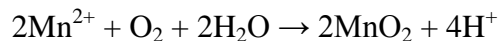
Toks fosfatų patekimas į priedugninį vandenį prisideda prie eutrofikacijos reiškinio susidarymo vandens telkiniuose (1 pav.). Geležies sulfidų susidarymas vadinamas piritizacija, šis procesas intensyviausias būna vasaros bei ankstyvo rudens metu (Burdige, 1993; Rozan et al., 2002):



2 pav. Fosforo ir geležies apykaitos susietumas (Rozan et al., 2002)

### 1.1.3.2 Mangano ir geležies oksidacija

Mangano oksidacija. Mangano oksidacija gali būti abiominė bei mikrobiologinė, tačiau mikrobiologinė oksidacija yra greitesnė nei abiominė. Pagrindiniai Mn (II) oksidatoriai yra deguonis, nitratai ir jodatas (Anschutz et al., 2000). Mikrobiologinės mangano oksidacijos produktas gali būti netirpus Mn(IV) (taip pat gali susidaryti trivalentis mangano oksidas (Mn(III)), kuris yra termodinamiškai stabilus deguoninėse, neutraliose sąlygose (Canfield et al., 2005):



Nors mangano oksidacija yra itin paplitęs reiškinys, tačiau iki šiol nežinoma kodėl bakterijos oksiduoja manganą. Nors manoma, kad mangano oksidacija neturi jokios fiziologinės prasmės, tačiau ši funkcija aptinkama daugybėje skirtingų mikroorganizmų rūšių, todėl oksidacija veikiausiai turi tam tikrą evoliucinį pagrindą (Edwards et al., 2003). Manganas vaidina svarbų vaidmenį ląstelės funkcijose. Viena iš jų – ląstelės apsauga nuo reaktyvių deguonies formų.  $\text{Mn}^{2+}$  oksiduojamas reaktyvių deguonies formų iki Mn(IV) (Ghosal et al., 2005). Mikrobiologinės oksidacijos metu apsidengdamos mangano oksido sluoksniu, bakterijos gali apsaugoti save nuo UV radiacijos, plėšrūnų, virusinių atakų, sunkiųjų metalų toksinio poveikio (Tebo et al., 2005).

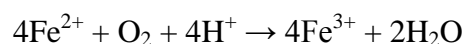
Manganą oksiduojančių bakterijų atstovų aptinkama tarp firmikutų, proteobakterijų bei aktinobakterijų tipų (Tebo et al., 2004). Geriausiai mangano oksidacija išstudijuota modeliniuose organizmuose: gram-teigiama sporas formuojanti *Bacillus* sp. padermė SG1, proteobakterijos *Pseudomonas putida* (padermės MnB1 ir GB-1) bei *Leptothrix discophora* (padermė SS-1). *L. discophora* SS-1 taip pat oksiduoja ir geležį iki Fe(III) (Tebo et al., 2005).

Mangano oksidacija vyksta ant mikroorganizmų paviršiaus (Webb et al., 2005). Šią cheminę reakciją katalizuoja enzymų šeima multivario oksidazė, lokalizuota ant ląstelių paviršiaus, kurios

enzimus koduojantys genai buvo atrasti visuose modeliniuose mikroorganizmuose (Tebo et al., 2005).  $Mn^{2+}$  oksidacija iki  $Mn(IV)$  yra dvipakopis procesas, tarpinis reakcijos produktas yra tirpus  $Mn(III)$  (Webb et al., 2005).

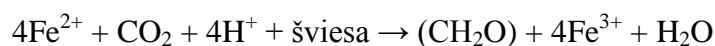
Galutinis mangano oksidacijos etapas – ląstelės paviršiaus pasidengimas mangano oksido sluoksniu (Tebo et al., 2005). *Bacillus* sp. padermė SG-1 gali oksiduoti manganą tik neveiklių sporų pavidalu, o vegetatyvinės ląstelės gali redukuoti mangano oksidą (De Vrind et al. 1986a).

Geležies oksidacija. Geležies oksidacija yra taip pat mikrobiologinė arba abiotinė. Abiotinė oksidacija vyksta tik specialiomis sąlygomis - deguonies prisotintoje, beveik neutralaus pH vandenyje. Vienu metu gali vykti tiek mikrobiologinė, tiek abiotinė redukcija, todėl mikroorganizmai prisitaiko gyvenimui žemo pH ir žemos deguonies koncentracijos sąlygomis. Oksidacijos metu divalentė geležis oksiduojama iki trivalentės. Oksidacija vyksta išorėje, susidaręs oksidų sluoksnis atsiskiria nuo ląstelės arba gali aptraukti visą ląstelę (Straub et al., 2001).  $Fe(III)$  tuomet greitai nusodinama, dažniausiai kaip ferihidritas. Geležies oksidacija vyksta ląstelės išorėje arba periplazmoje (Canfield et al., 2005):



Geležis oksiduojama mikrobiologiniu būdu, kai galutinis elektronų akceptorius yra deguonis. Iš geležies oksidacijos proceso išgaunamas nemažas energijos kiekis ir mikroorganizmai naudoja šį procesą augimui: *Gallionella ferruginea*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum* spp., *Sulfobacillus* spp., *Acidimicrobium ferrooxidans*, *Sulfolobus* spp., *Acidianus brierleyi*, *Leptothrix* spp., *Sphaerotilus natans*, *Siderocapsaceae*, *Pedomicrobium* spp., *Dechlorosoma suillus*, *Geobacter metallireducens*, *Ferroglobus placidus* (Canfield et al., 2005). Esant žemam pH, išgaunamas energijos kiekis yra žymiai mažesnis, nei vykstant oksidacijai su beveik neutraliu pH. Šį procesą, jei pH yra mažas, vykdo acidofilinės bakterijos, tokios kaip *A. ferrooxidans* (Blake et al. 1993), *G. ferruginea* (Hallbeck et al. 1993), *Leptospirillum ferrooxidans* (Rawlings et al., 1999), archėja *Ferroplasma acidarmanus* (Edwards et al., 2000), kurios iš oksidacijos gauna energijos augimui. Kai yra  $pH < 2$ , mikroorganizmai nesusiduria su konkurencija dėl resursų, todėl toks prisitaikymas leidžia jiems laisvai naudoti geležį

Geležis gali būti oksiduojama ir fototrofinių organizmų (Canfield et al., 2005):



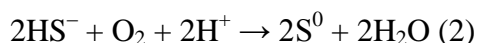
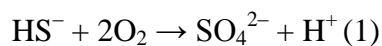
Oksiduojama geležis gali būti ir kietoje fazėje -  $FeCO_3$  arba  $FeS$ , ir po oksidacijos geležis tuoj pat nusėda kaip menkai kristalizuoti oksidai (Kappler, Newman, 2004). Tarp tokiu būdu geležį oksiduojančių organizmų paminėtini šie mikroorganizmai: *Rhodovulum iodosum*, *Rhodovulum*

*robiginosum* (Straub et al., 1999), *Rhodomicrobium vanielli* (Heising, Schink, 1998), *Chlorobium ferrooxidans* (Heising et al., 1999).

#### 1.1.4 Sulfatų redukcija ir oksidacija nuosėdose

Sulfatai – vienas iš svarbiausių elektronų akceptorių skaidant organinę medžiagą jūrinėje aplinkoje. Apie 50 % organinės medžiagos yra suskaidoma naudojant sulfatus (Jorgensen, 1977; Ferro et al., 2003). Organinės medžiagos buvimas bei deguonies trūkumas skatina sulfatus redukuojančių bakterijų augimą, o sulfatų redukcijos metu susidarę toksiški vandenilio sulfidai ( $H_2S$ ) gali padaryti žalos įvairioms vandens ekosistemos funkcijoms. Pavyzdžiui, Valli de Comacchio lagūninėje sistemoje (Italija, Po upės delta) *Ruppia* sp. genčiai priklausantys vandens augalai išnyko būtent dėl vandenilio sulfido poveikio (Heijs et al., 2000).

Priklausomai nuo geležies mineralų reaktyvumo bei  $SO_4^{2-}$  redukcijos greičio,  $H_2S$  gali būti aptinkamas tik kelių centimetrų gylyje, bet ne paviršinių nuosėdų poriniame vandenyje, nepaisant jo nepertraukiamo susidarymo. Vandenilio sulfidui reaguojant su geležies oksidais, gali susidaryti  $FeS$ , piritas ( $FeS_2$ ),  $S^0$  bei  $SO_4^{2-}$  (Thamdrup et al., 1994). Beveik 90 % sulfidų yra reoksiduojama iki  $SO_4^{2-}$  (Berner, Westrich, 1985). Ši reoksidacija gali vykti redukuojant geležies ir mangano oksidus, taip pat žinoma, kad sulfatai gali būti oksiduojami deguonies bei nitratų (Thamdrup et al., 1994). Sulfidai deguonimi gali būti pilnai oksiduojami iki sulfatų (1) arba nepilnai iki elementinės sieros (2) (Heijs et al., 2000):



Paviršinėse nuosėdose vyrauja labili geležis, kuris gali reaguoti su sulfidais ir veikti kaip buferis, neleidžiantis jiems patekti į vandenį. Tačiau jei nuosėdose nebėra geležies oksidų, galinčių oksiduoti vandenilio sulfidus, tuomet šis toksiškas junginys gali patekti į priedugninį vandenį, tačiau tik 1-2 cm storio vandens stovymėje prie pat dugno (Heijs et al., 2000).

Sulfidai gali būti oksiduojami ir mikrobiologiniu būdu, tai atlieka bespalvės sieros bakterijos. Tačiau oksidacijos vykdymui joms reikia deguonies arba nitratų, kurių vykstant sulfatų redukcijai nuosėdose nėra, tad mikrobiologinė sulfidų oksidacija yra mažos svarbos oksidacijos būdas (Heijs et al., 2000).

## 1.2 Mangano ir geležies biogeocheminiai virsmai priekrantės sistemose

### 1.2.1 Geležies ir mangano formos, aptinkamos nuosėdose ir jų pasiskirstymas

Geležies formos ir jų pasiskirstymas nuosėdose. Geležis yra vienas iš gausiausių elementų žemės plutoje ir antras gausiausias metalas. Vandens ekosistemų nuosėdose geležis gali būti skirstoma į ištirpusią ir su dalelėmis asocijuotą formas. Ištirpusi forma – divalentės geležies jonai,

kurie aptinkami poriniame ir priedugniniame vandenyje, didžioji dalis ištirpusios geležies nusėda kaip geležies sulfidai (Canfield et al., 2005). Su dalelėmis asocijuotos formos yra geležies oksidai, hidroksidai, oksihidroksidai ir redukuotos geležies jonai, kurie adsorbuojasi prie nuosėdų dalelių. Jų tirpumas nedidelis ir jie yra linkę kauptis nuosėdose (Kostka, Luther, 1993). Su dalelėmis asocijuotos geležies mineraluose dažniausiai aptinkama trivalentė, rečiau – divalentė geležis (Schwertmann, Fitzpatrik, 1992).

Iš nuosėdų išgauti geležies mineralai gali būti skirstomi pagal jų struktūrą: neapibrėžtos struktūros amorfiniai oksidai, struktūriški kristaliniai oksidai, su silikatais asocijuota geležis (Kostka, Luther, 1994). 50 % geležies aptinkama silikatuose, 20 % amorfiniuose menkai kristalizuotuose oksiduose, 20 % aiškios struktūros kristaliniuose oksiduose ir 10 % geležies yra reaktyvioje (t.y. reaguojančioje su vandenilio sulfidais susiformuojant piritui) redukuojamoje formoje (Canfield et al., 1992; Canfield et al., 2005). Reaktyvi geležis kaupiasi nuosėdų paviršiuje (iki 10 cm gylio), o didėjant gyliui jos kiekis mažėja. Gilesniuose nuosėdų sluoksniuose (giliau nei 10 – 15 cm) jau dominuoja refraktorinės, su silikatais asocijuotos formos, kurios yra mažai reaktyvios (Kostka, Luther, 1994).

Tačiau geležies mineralų identifikavimas yra problematiškas ir išgautos geležies formos priklauso nuo tyrėjų naudotų tyrimo metodų bei neturi tikslaus, neginčijamo apibrėžimo, todėl įvardinamos kaip bendroji geležis (Thamdrup, 2000).

Iš geležies oksidų labiausiai paplitę geotitas ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) bei hematitas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mažiau paplitęs ferihidritas ( $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ), maghemitas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetitas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), lepidokrokitas ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), feroksihitas ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), akagenitas ( $\text{FeO}(\text{OH}/\text{Cl})$ ) (Schwertmann, Fitzpatrik, 1992; Burdige, 1993; Kostka, Luther, 1994).

Tarp geležies sulfidų, sulfatų, karbonatų ir fosfatų paminėtini vivianitas ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ ), anapaitas ( $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sideritas ( $\text{FeCO}_3$ ), piritas ( $\text{FeS}_2$ ), makinavitas ( $\text{Fe}_9\text{S}_8$ ), greigitas ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), geležies sulfidas ( $\text{FeS}$ ), jarozitas ( $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) (Schwertmann, Fitzpatrik, 1992).

Mangano formos ir jų pasiskirstymas nuosėdose. Pagal gausumą manganas yra 11 pagal gausumą elementas žemės plutos sudėtyje. Nuosėdose manganas aptinkamas keturvalenčio Mn(IV) oksidų bei trivalenčio Mn(III) oksihidroksidų pavidalu, kurie yra pagrindiniai nuosėdose aptinkami mangano mineralai. Oksiduotos mangano formos yra labai reaktyvios ir gali adsorbuoti kitus mikroelementus (Stumm, Morgan, 1996). Mangano mineralai paprastai yra amorfiniai (netvarkingos struktūros), aptinkami ant biogeninių ar neorganinių nuosėdų dalelių (Potter, Rossman, 1979; Burdige, 1993). Daugiau nei 70 % su dalelėmis asocijuoto mangano aptinkama oksiduose, apie 20 % - silikatuose. Dėl to, jog daugiau mangano kaupiasi oksidų pavidalu, o ne refraktoriniuose silikatuose, manganas yra reaktyvesnis nei geležis (Canfield et al., 2005). Po

redukcijos susidarę divalenčio mangano jonai difunduoja iki oksiduotų nuosėdų sluoksnių ar priedugninio vandens, kur yra reoksiduojami arba reaguoja su karbonatais, adsorbuojasi prie nuosėdų dalelių ir būti nusodinami kaip redukuoti mineralai (Aller, 1994; Anschutz et al., 2005).

Pagrindiniai mangano mineralai yra manganitas ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), groutitas ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ), feitknechtitas ( $\beta\text{-Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ), todorokitas ( $(\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.05}\text{K}_{0.02}\text{Mn}^{4+}4\text{Mn}^{3+}2\text{O}_{12}\cdot 3(\text{H}_2\text{O}))$ ), piroluizitas ( $\text{MnO}_2$ ), ensutitas ( $\text{Mn}^{4+}_{0.85}\text{O}_{1.7}\text{Mn}^{2+}_{0.15}(\text{OH})_{0.3}$ ), ramsdelitas ( $\text{MnO}_2$ ), koranditas ( $\text{PbMn}_8\text{O}_{16}$ ), kriptomelanas ( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ), holanditas ( $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ ), auroritas ( $\text{Mn}^{2+}_{0.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ), mandžiroitas ( $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Mn}^{4+}_{7.5}\text{Mn}^{2+}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{16}\cdot 1.6(\text{H}_2\text{O})$ ), chalkofanitas ( $\text{Zn}_{1.2}\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{Mn}^{2+}_{0.4}\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ), vudrufitas ( $\text{Zn}_{1.9}\text{Mn}^{2+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_5\text{O}_{12}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ), birnezitas ( $(\text{Na}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.1})(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) (Potter, Rossman, 1979; Post, 1999). Iš nuosėdų, kaip ir geležies atveju, išgaunamas bendrasis manganas, kuri sudarantys mineralai nėra identifikuojami atskirai.

### 1.2.2 Mangano ir geležies virsmai estuarinėse sistemose

Dėl labai mažo oksiduotų mangano bei geležies tirpumo jų globalūs ciklai yra itin priklausomi nuo fizinių procesų. Vykstant uolienų dūlėjimui manganas ir geležis kartu su upėmis yra transportuojami į priekrantės vandenį. Tokiu būdu 90 % geležies ir mangano pasiekia priekrančių vandenį (Poulton, Raiswell, 2002). Susidarius deguoninėms sąlygoms ir beveik neutraliam pH, dūlėjimo metu į aplinką patekę manganas ir geležis yra nusodinami kaip oksidai, hidroksidai arba oksihidroksidai ir kaupiasi keliuose pirmuosiuose nuosėdų centimetruose. Nors šie metalai ir kaupiasi nuosėdose, tačiau susidarius anoksinėms sąlygoms gali būti mobilizuojami mikrobiologinio kvėpavimo ir abiotinės redukcijos metu. Redukcijos metu susidarę ištirpę jonai gali būti vėl oksiduojami, nusodinami kaip sulfatai, karbonatai arba fosfatai arba gali patekti į pridugninį vandenį (Canfield et al., 2005).

### 1.3 Aplinkos veiksniai, turintys įtakos mangano ir geležies virsmams ir apykaitai

Estuarijos yra charakterizuojamos kaip ribotos apykaitos vandens sistemos, įsiterpusios tarp sausumos ir jūrų ar vandenynų, kuriuose jūrinis vanduo gausiai prasiskiedžia su gėlu upių vandeniu (Hobbie, 2000). Būtent jūrinio ir gėlo vandens maišymasis yra vienas iš ryškiausių estuarijų požymių, skiriančių jas nuo kitų vandens telkinių. Estuarinės sistemos susiduria su jūrinio, sulfatais prisotinto vandens prietaka. Sulfatai mažai deguonies turinčiame priedugnio arba poriniame vandenyje yra redukuojami, o proceso metu susidaręs vandenilio sulfidas gali būti oksiduojamas redukuojant mangano ir geležies oksidus ir oksihidroksidus (Thamdrup et al., 1994). Tokia geležies redukcija padeda į vandenį patekti fosfatams, kas savo ruožtu gali paskatinti pirminės produkcijos susidarymą (Caracao et al., 1989). Ne mažiau svarbūs metalų dugno nuosėdose pasiskirstymui yra ir kiti veiksniai: organinė medžiaga, deguonis, nitratai, nuosėdų resuspensija, bioturbacija.

Organinė medžiaga. Organinė medžiaga – vienas iš pagrindinių veiksnių, kontroliuojančių mangano ir geležies biogeocheminius virsmus. Estuarijos yra itin produktyvios organinės medžiagos atžvilgiu. Pavyzdžiui, Kuršių mariose didžiausią organinės medžiagos dalį sudaro nusėdęs fitoplanktonas (Žilius, 2011). Daugiausia fitoplanktono Kuršių mariose susidaro ir ant dugno nusėda vasaros ir ankstyvo rudens metu (birželio-rugsėjo mėnesiais), mažiausiu fitoplanktono susidarymu pasižymi žiemos ir ankstyvo pavasario (vasario, kovo mėnesiai) sezonai (Olenina, Oleninas, 2002). Vasaros metu didžiąją dalį fitoplanktono sudaro melsvabakterės. Nusėdęs fitoplanktonas susimaišo su paviršinėmis dugno nuosėdomis, kai vyrauja vėjas, viršijantis 2 m/s greitį (Žilius et al., 2014). Tuo metu, kai fitoplanktono susidaro didžiausi kiekiai sunaudojama ir daugiausia deguonies jo skaidymui ir pastebimas ištirpusio geležies ir mangano patekimas į priedugninį vandenį, nes šių metalų oksidai naudojami kaip antriniai elektronų akceptoriai organinės medžiagos skaidyme (Aller, 1994). Eksperimentiniai tyrimai parodė, kad didesni organinės medžiagos kiekiai stimuliuoja anaerobinę organinės medžiagos mineralizaciją tame tarpe ir mangano bei geležies redukciją (Žilius et al., 2016).

Kiti elektronų akceptoriai (deguonis ir nitratai). Deguonies kiekis priedugniniame vandenyje ir jo prasiskverbimas į nuosėdas yra vienas iš pagrindinių veiksnių, kurie kontroliuoja mangano ir geležies virsmų intensyvumą. Deguonis yra energetiškai palankiausias elektronų akceptorius aerobiniam kvėpavimui, tačiau didelis jo suvartojimo greitis ir mažas tirpumas vandenyje neleidžia jam prasiskverbti giliai į nuosėdas vandenyje (Glud, 2008; Larson, Sundbäck, 2008).

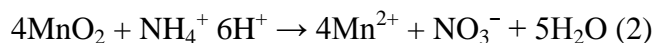
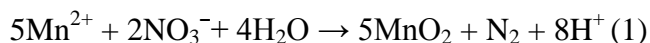
Deguonies prasiskverbimo gylis yra kontroliuojamas deguonies transporto, kuris vyksta dėl molekulinės difuzijos, ir vandens srovių bei bioturbacijos sukeltų advekciniio judėjimo. Deguonies suvartojimas nuosėdose vyksta dėl mikroorganizmų vykdomos organinės medžiagos ir susidariusių metabolitų skaidymo. Žemiau deguonies prisotinimo zonos (oksinio sluoksnio) yra suboksinė zona, charakterizuojama neorganinių oksiduotų junginių – nitratų, mangano ir geležies oksidų buvimu. Po suboksinė zona aptinkama redukuota zona ir ji dažnai yra charakterizuojama vandenilio sulfido, susidariusio sulfatų redukcijos metu, buvimu. Esant dideliame deguonies suvartojimo intensyvumui suboksinė zona gali išnykti ir redukcinė zona priartėja beveik prie nuosėdų paviršiaus (Kristensen, 2000).

Deguonies prasiskverbimas yra susijęs su sezoniškumu – žiemą deguonis gali prasiskverbti iki 8 mm, o vasarą prasiskverbimo į nuosėdas gali ir visai nebūti, jis siekia mažiau nei 0,1 mm (Aller, 1994). Kuršių mariose deguonis prasiskverbimo gylis visais sezonais siekia vos 1 mm (Žilius et al., 2012). Didžiausias deguonies kiekis priedugniniame vandenyje aptinkamas žiemos ir pavasario metu – todėl tikėtina, kad paviršinės nuosėdos būna prisotintos geležies oksidais, tuo metu metalai yra reoksiduojami, o vasaros metu deguonies kiekis sumažėja, jo priedugniniame vandenyje gali

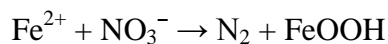
visai nelikti. Dėl šios priežasties paviršinėse nuosėdose padaugėja ištirpusių redukuotų metalų (Rozan et al., 2002).

Susidarius oksinėms sąlygoms, didžiausios oksiduoto ir redukuoto mangano bei geležies koncentracijos aptinkamos 2-5 cm gylyje. Susidarius hipoksinėms sąlygoms, nuosėdose beveik visiškai redukuojami mangano ir geležies oksidai. Mažėjant deguonies kiekiui vandenyje, mažėja ištirpusių metalų koncentracijos poriniame vandenyje, o vandenyje nebelikus deguonies, nebeaptinkama ir ištirpusių metalų poriniame vandenyje (Kristiansen et al., 2002).

Mangano bei azoto ciklai yra susiję – bioturbacijos metu nitratai gali būti pernešami į redukuotus sluoksnius, kur manganas yra reoksiduojamas (1), taip gali būti paaiškintas denitrifikacijos procesas net ir esant deguoniui. Nitrifikacijos procesas taip pat gali vykti dėl mangano oksidų redukcijos – nitratai susidaro net anoksinėse sąlygose (2) (Hulth et al., 1999):



Panašiai gali būti susiję ir azoto bei geležies ciklai – geležis gali redukuoti nitratus, o amonis gali redukuoti geležies oksihidroksidus, tačiau ši reakcija vyksta tik kai pH yra mažiau nei 6,8 (Luther et al., 1997):



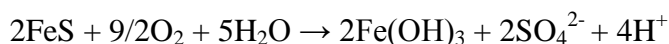
Didžiausios nitrato koncentracijos Kuršių marių vandenyje aptinkamos žiemos – ankstyvo pavasario metu, koncentracijos sumažėja praktiškai iki nulio vasaros metu (Žilius 2011).

Nuosėdų resuspensija. Dėl nedidelio gylio priekrančių nuosėdos dažnai yra resuspenduojamos vėjo sukeltų bangų ir srovių. Resuspensija gali įvairiai paveikti dugno nuosėdas: perneša dalelinę ir ištirpusią organinę medžiagą link nuosėdų paviršiaus ar priedugnio vandenį, pagreitina organinės medžiagos mineralizaciją dėl nuosėdų prisotinimo deguonimi ar dėl senos (refraktyvios) organinės medžiagos sumaišymu su labilia, lengvai skaidoma (Lenzi 2005; Lenzi, 2010).

Resuspensija paveikia ir nuosėdose esančius metalus. Tai yra vienintelis mechanizmas, kuris padeda su dalelėmis asocijuotiems metalams patekti į priedugnio vandenį, o tai daro didelę įtaką metalų ciklams, nes didžioji jų dalis aptinkama su dalelėmis asocijuotoje fazėje. Šioje būsenoje manganas ir geležis adsorbuoja sunkiuosius metalus – tokiud kaip sidabras, varis ir švinas. Resuspensijos metu į vandenį patekus mangano ir geležies oksidams, į vandens storumę patenka ir sidabras, švinas bei varis, kurie gali sukelti vandens užterštumą (Kalnejais et al., 2007).

Resuspenduojant nuosėdas į vandens storumę patenka redukuota geležis ir neorganinė medžiaga, kurie gali būti oksiduoti. Anoksiniuose nuosėdų sluoksniuose esanti geležis (geležies

sulfido pavidalu) resuspensijos metu yra iškeliami į oksiduotus nuosėdų sluoksnius, ištirpsta ir yra oksiduojama. Taip resuspensija padidina geležies oksihidroksidų kiekį nuosėdose (Saulnier, Mucci, 2000):



Prie geležies adsorbavęsis manganas, mangano karbonatai ir mangano-kalcio karbonatai resuspensijos metu yra iškeliami į oksiduotą vandens stovymę, ištirpsta ir ištirpęs manganas yra oksiduojamas iki oksihidroksidų. Oksiduota geležis kartu su karbonatų bei molio dalelėmis adsorbuoja ortofosfatus ir neleidžia jiems patekti į vandenį, kur juos galėtų įsisavinti fitoplanktonas (Saulnier, Mucci, 2000).

Bioturbacija. Bioturbacija yra įvairaus individualių gyvūnų ar jų grupių elgesio rezultatas: įvairių struktūrų nuosėdose formavimas, šliaužimas, intersticinės faunos plaukimas bei judėjimas, nuosėdų prarijimas ir šalinimas (Kristensen 2000). Bioturbacija turi įtakos ne tik nuosėdų dalelių perdirbimui, bet ir nuosėdų biogeochemijai (Ferro et al., 2003). Kuršių mariose netranzitinėje zonoje vyrauja rausiantys organizmai (*Oligochaeta* poklasiui priklausantys organizmai ir *Chironomus sp.* genčiai priklausantys organizmai), todėl tikėtina, kad rausianti fauna turi poveikį mangano ir geležies virsmams (Žilius et al., 2014). Experimentinis tyrimas su skirtingu chironomidų lervų gausumu parodė, kad besirausianti makrofauna sumažino ištirpusio mangano ir geležies koncentraciją poriniame vandenyje, galimai dėl oksidacijos (Benelli et al., priduota spaudai).

Nebioturbuojamų nuosėdų poriniame vandenyje pastebimas spartus ištirpusio mangano bei geležies sumažėjimas poriniame vandenyje (vyksta šių metalų difuzija į priedugninį vandenį) bei piritų susidarymas parodo, kad nuosėdose dominuoja sulfatų redukcija bei tai, kad nevyksta efektyvi metalų oksidų regeneracija. Mangano oksidai yra redukuojami ir patenka į priedugninį vandenį, o redukuota geležis reaguoja su sulfatų redukcijos metu susidariusiais sulfidais, susidarant geležies sulfidams. Tokią cheminių reakcijų eigą nulemia nuosėdų dalelių nesimaišymas (Ferro et al., 2003).

Bioturbacija geležies ir mangano redukcijoje vaidina svarbų vaidmenį – dėl savo netirpumo šie oksidai normoksinėmis sąlygomis yra panaudojami tada, kai vyksta nuosėdų dalelių maišymas ir organinė medžiaga kartu su antriniais elektronų akceptoriais, tarp jų – ir metalų oksidais, yra transportuojama į redukuotus nuosėdų sluoksnius, o būtent bioturbuojantys organizmai atlieka šį dalelių maišymo vaidmenį. Bioturbacijos poveikis šiems metalams gali būti ir atvirkštinis – bioturbacija palengvina ištirpusių metalų transportą iki oksiduotų nuosėdų zonų arba priedugninio vandens kur vyksta jų reoksidacija. Bioturbacija taip pat padidina deguonies prasiskverbimo į nuosėdas gylį, kuris savo ruožtu padidina geležies ir mangano oksidų kiekį nuosėdose bei sumažina

redukuotų ištirpusių metalų kiekį poriniame vandenyje (Thamdrup, 1994; Hulth et al., 1999; Ferro et al., 2003).

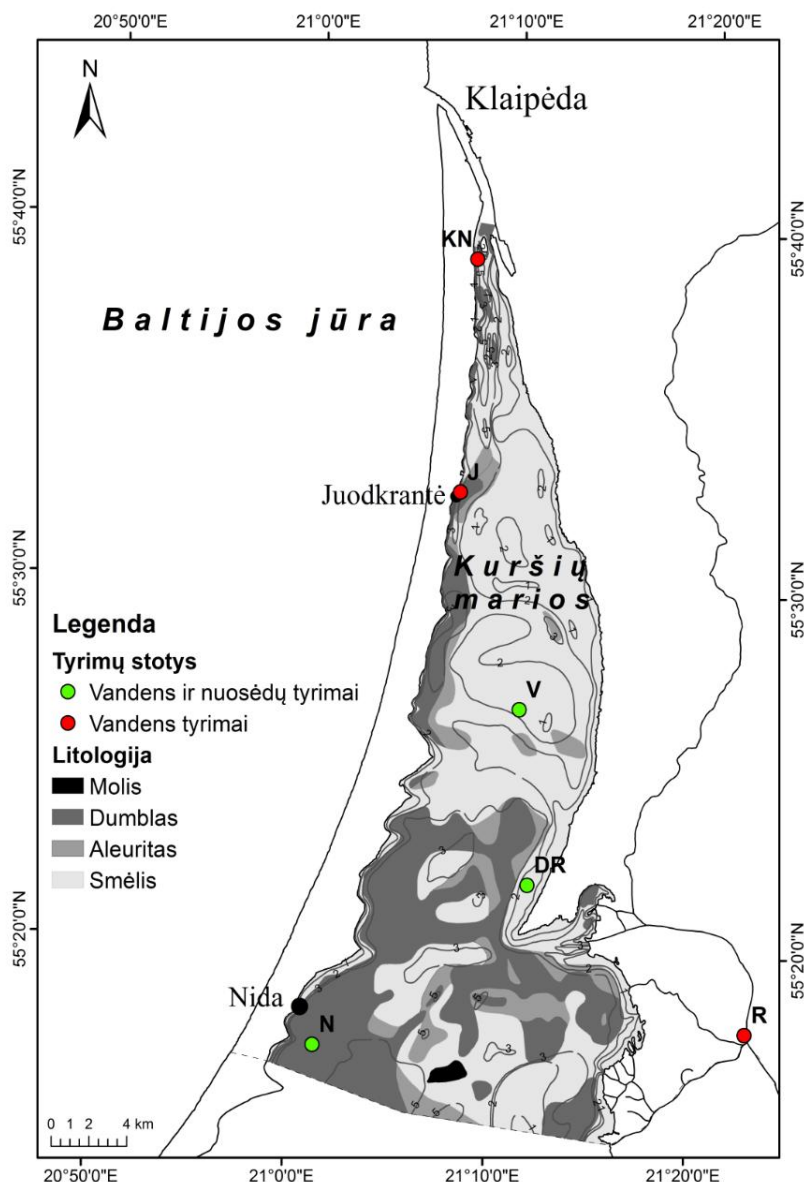
Po oksidacijos geležis gali ne iš karto nusėsti kaip su dalelėmis asocijuota fazė – pradžioje geležies oksidacijos produktai gali būti ištirpę ir difunduoti į redukcijos zonas, kur jie gali būti sunaudoti, tad tuomet nebūtinai ir nuosėdų dalelių transportas (Taillefert et al., 2000).

Mikrofitobentosas. Mikrofitobentosos produkcija gali sudaryti 50% ar net daugiau bendros pirminės produkcijos sekliose priekrančių sistemose (Cahoon, 1999; Underwood, Kromkamp, 1999). Mikrofitobentosas reikšmingai prisideda prie organinės medžiagos, kurios skaidymui naudojamas deguonis, susidarymo, todėl gali prisidėti prie mangano ir geležies oksidų bei oksihidroksidų sunaudojimo. Bentoso mikrodumbliai pasižymi stebėtinu atsparumu deguonies trūkumui vandenyje – nors bendra mikrodumблиų biomasė esant anoksinėms sąlygoms sumažėja 50%, tačiau bentoso dumблиų biomasė nepasikeičia (Sundbäck et al. 1991). Tai rodo, kad mikrofitobentosas gali prisidėti prie deguonies produkcijos ir galimo mangano ir geležies oksidų bei oksihidroksidų nuosėdose išsaugojimo. Tačiau toks poveikis nėra labai reikšmingas, nes bentoso dumbliai retai kada būna didesniame nei 5 mm gylyje (Larson, Sundbäck, 2008).

## II. TYRIMO METODAI IR MEDŽIAGA

### 2.1 Tyrimų vietos aprašymas

Kuršių marios, kurių plotas 1584 km<sup>2</sup> yra didžiausia lagūna Europoje. Vidutinis marių gylis siekia 3,8 m, žymiai didesniu gyliu pasižymi tik Klaipėdos sąsiauris, dirbtinai pragilintas iki 14 m gylio. Marios yra beveik uždara sistema, atskirta nuo Baltijos jūros siauru (0,4 km pločio) sąsiauriu.



**3 pav.** Tyrimų vieta Kuršių mariose (pažymėta N raide) (parengė J. Mėžinė).

Pagrindiniai veiksniai, reguliuojantys marių vandens cirkuliaciją yra vėjas ir gėlo vandens nuotėkis iš Nemuno upės bei jūrinio vandens prietaka iš Baltijos jūros (Umgiesser et al., 2016). Gėlo vandens į Kuršių marias patenka apie 23 km<sup>3</sup> per metus, (Gasiūnaitė et al., 2008).

Jūrinio vandens – apie 5 km<sup>3</sup> – į Kuršių marias patenka iš Baltijos jūros. Dėl to šiaurinėje lagūnos dalyje druskingumas gali svyruoti 0-7 psu diapazone (Daunys, 2001). Pagrindiniai nuosėdų tipai,

vyraujantys nuosėdose yra smėlis, vyraujantis šiaurinėje lagūnos dalyje, bei dumblas, vyraujantis pietinėje dalyje. Pagal hidrologinį režimą lagūną galima suskirstyti į 2 zonas (Ferrarin et al., 2008; Žilius et al., 2014):

1. Tranzitinė zona, kuri yra įtakota Nemuno upės prietakos, vyksta aktyvi jūrinio ir lagūninio vandens apykaita, dėl trumpo vandens apykaitos laiko ir kurioje sedimentaciniai procesai nėra intensyvūs;
2. Akumuliacinė zona, kurioje intensyviausiai žydi fitoplanktonas, dėl lėtos vandens apykaitos vyksta sedimentaciniai procesai.

## 2.2 Mėginių paėmimas ir inkubacija

Šiame magistriniame darbe panaudoti duomenys buvo surinkti projekto „Kuršių marių dugno nuosėdų maistingųjų medžiagų ir jų poveikio Kuršių marių ekosistemai tyrimai“ metu (2015 – 2016 metai).

Tyrimo metu buvo imti vandens (vandens stovymės parametrų tyrimai) ir dugno nuosėdų mėginiai (nuosėdų parametrų tyrimai). Vandens ir nuosėdų mėginiai buvo paimti iš Nidos tyrimo stoties (N raide pažymėtas taškas žemėlapyje (3 pav.)). Mėginiai buvo imami 2015 metais vasario 25 dieną, balandžio 22 dieną, rugpjūčio 27 dieną ir lapkričio 04 dieną, taip atspindint skirtingus sezonus (žiema, pavasarį, vasarą ir rudenį).

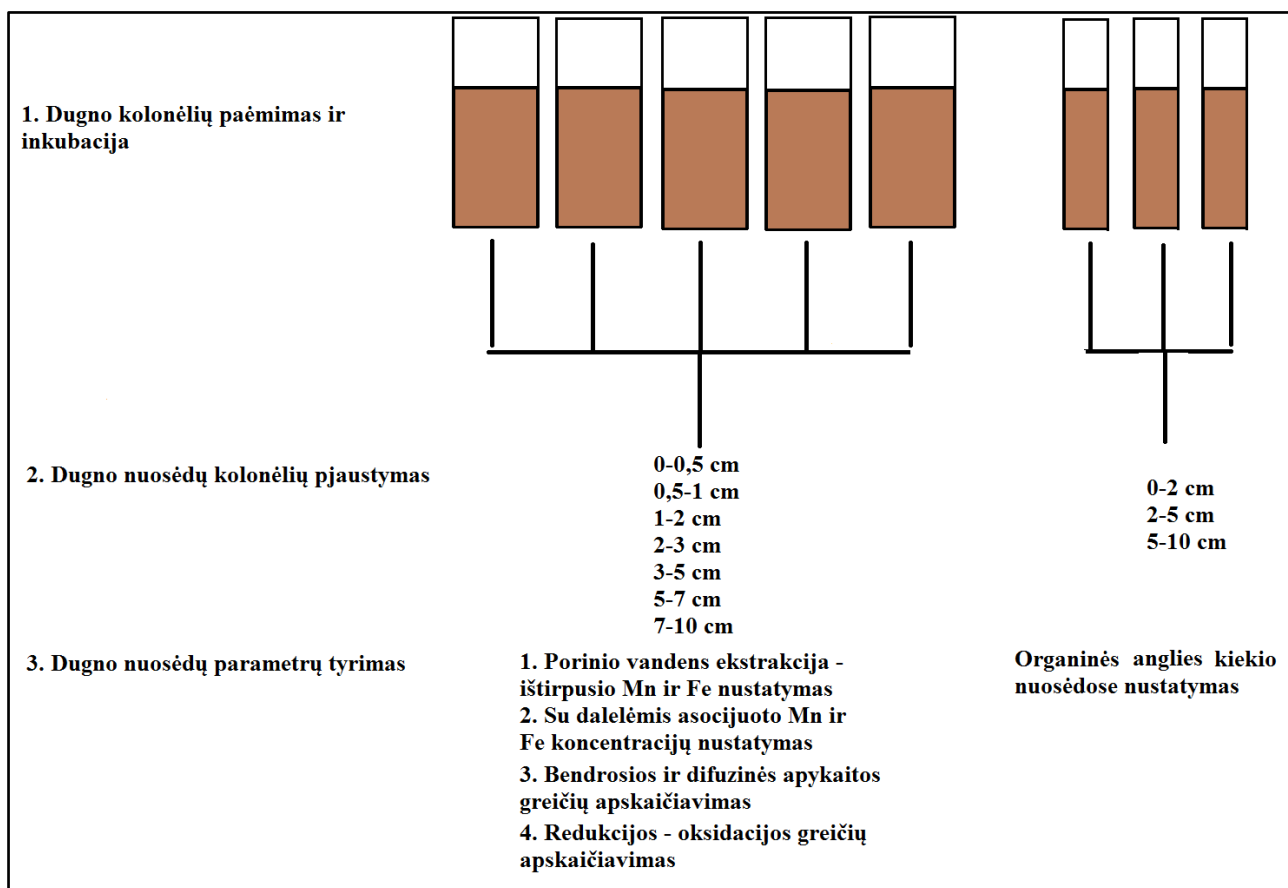
Laboratorijoje dugno kolonėlės buvo paliktos pre-inkubacijai, kuri truko visa naktį.

Vandens mėginių ėmimas ir parametrų analizė. Vandens temperatūra, druskingumas ir ištirpęs deguonis buvo išmatuoti *in situ* vandens paviršiuje (0,5 m gylis) ir priedugnyje (0,5 m virš nuosėdų) naudojant daugiafunkcinį YSI 460 matuoklį ( $\pm 0,1$  tikslumas). Papildomai vandens mėginiai (2 litrai) buvo paimti iš priedugnio (0,5 m virš nuosėdų) naudojantis Rutnerio vandens semtuvu ir pervežami į laboratoriją, kurioje iš karto buvo filtruojami per GF/F filtrus (diametras 47 mm, porų dydis 0,7  $\mu\text{m}$ ) ir supilami į 10 ml PE mėgintuvėlius nitratų ( $\text{NO}_3^-$ ) ir stiklinius 12 ml buteliukus ištirpusios geležies ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ir ištirpusio mangano ( $\text{Mn}^{2+}$ ) koncentracijos priedugnio vandenyje analizei (po 3 pakartojimus kiekvienam sezonui). Mėginiai nitratų analizei buvo tuoj pat užšaldomi  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ir laikomi šaldiklyje iki analizės. Tuo tarpu ištirpusių metalų mėginiai buvo parūgštinami  $100\ \mu\text{mol l}^{-1}$  koncentruota  $\text{HNO}_3$ .

Nuosėdų parametrų analizė. Nidos tyrimų stotyje buvo paimta aštuonios nesuardytos struktūros dugno nuosėdų kolonėlių: 5 didelės kolonėlės (vidinis diametras 8,4 cm, aukštis 30 cm) ir 3 mažos kolonėlės (vidinis diametras 4,2 cm, aukštis 30 cm) tolimesniems tyrimams laboratorijoje. Tyrimams buvo naudojamos tik kolonėlės su skaidriu priedugnio vandeniu. Papildomai buvo paimama 80 l vandens dugno kolonėlių palaikymui transportavimo, preinkubacijos bei inkubacijos

metu. Per 4 valandas dugno kolonėlės buvo paragabentos į laboratoriją. Visose dugno kolonėlėse nuosėdų aukštis buvo sulyginas iki 20 cm. Dugno kolonėlės buvo panaudotos nustatant:

1. Bendrąją apykaitą;
2. Ištirpusio mangano ir geležies koncentraciją poriniame vandenyje, vėliau apskaičiuojant difuzinę apykaitą bei redukcijos-oksidacijos greičius;
3. Su dalelėmis asocijuoto mangano ir geležies kiekį nuosėdose;
4. Organinės anglies kiekį nuosėdose (4 pav.).



**4 pav.** Nuosėdų parametrų ir procesų tyrimo schema.

Trys mažosios dugno nuosėdų kolonėlės panaudotos organinės anglies kiekiui nuosėdose nustatyti. Dugno kolonėlės buvo supjaustytos į 0 – 2, 2 – 5 ir 5 – 10 cm sluoksnius. Iš kiekvieno sluoksnio buvo paimama po 0,5 g nuosėdų (po 3 pakartojimus kiekvienam sezonui). Nuosėdos perkeliamos į tiglius, kurie kaitinami 70 °C laipsnių temperatūroje 24 valandas. Prieš pradėdant analizę nuosėdos apdorojamos fosforo rūgštimi karbonatų pašalinimui.

Nuosėdų kolonėlių inkubacija. Po pre-inkubacijos periodo buvo pradėta inkubacija *in situ* vandenyje: į kiekvieną vandens kolonėlę buvo patalpinta po 1 besisukantį (40 rpm) teflonu dengtą magnetą, kuris buvo laikomas maždaug 6 cm virš nuosėdų aukštyje, kad būtų išvengta nuosėdų resuspensijos. Inkubacija truko nuo 3 iki 13 valandų priklausomai nuo vandens temperatūros.

### 2.3 Bendrosios apykaitos matavimas ir apskaičiavimas

Bendroji ištirpusio mangano ir geležies apykaita išmatuojama paimant vandens mėginius iš dugno kolonėlių inkubacijos pradžioje ir pabaigoje (3 pakartojimai vienam sezonui). Tam panaudotos 5 dugno nuosėdų kolonėlės. Mėginių paėmimui naudotas 60 ml švirkštas su GF/C filtrais (porų dydis 0,45 μm), paimtas vanduo patalpinamas į 12 ml stiklinius mėgintuvėlius. Kokios prielaidos dėl deguonies koncentracijos apykaitos matavimo metu? Bendroji mangano bei geležies apykaita apskaičiuota remiantis šia formule (Dalsgaard et al., 2000):

$$F_x = (C_f - C_i) \cdot V/A \cdot t$$

kur  $F_x$  (μmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) – cheminio elemento (x) bendrosios apykaitos greitis,  $C_f$  (μmol/l) – galutinė cheminio elemento koncentracija,  $C_i$  (μmol/l) – pradinė cheminio elemento koncentracija,  $V$  (l) – vandens tūris dugno kolonėlėje,  $A$  (m<sup>2</sup>) – nuosėdų paviršiaus plotas,  $t$  (h) – inkubacijos trukmė.

### 2.4 Porinio vandens ekstrakcija iš nuosėdų

Porinis vanduo cheminei analizei buvo gaunamas supjaustant tris nesuardytos struktūros dugno nuosėdų kolonėles po apykaitos matavimo į 0 – 0,5, 0,5 – 1, 1 – 2, 2 – 3, 3 – 5, 5 – 7 ir 7 – 10 cm dumblo sluoksnius (po 3 pakartojimus kiekvienam sezonui). Atpjauti nuosėdų sluoksniai inertinėje aplinkoje, pripildytoje N<sub>2</sub> dujomis, buvo nedelsiant homogenizuojami ir dalį nuosėdų supilant į specialius indelius su GF/F filtrais (porų dydis 0,7 μm). Vėliau panaudojant suslėgtas N<sub>2</sub> dujas (2–3 barai), nuosėdos buvo fiziškai suspaudžiamos indeliuose per filtras, o išsiskyres porinis vanduo per kapiliarus surenkamas į 12 ml stiklinius, dujoms nepralaidžius mėgintuvėlius. Išspausito porinio vandens mėginiai 100 μL parūgštinami koncentruota HNO<sub>3</sub> rūgštimi.

### 2.5 Mangano (IV) ir geležies formų (II, III), asocijuotų su dalelėmis, nustatymas

Dalis suspaustųjų homogenizuotųjų nuosėdų buvo naudojamos mangano (IV) ir geležies (II, III) formų, asocijuotų su dalelėmis, nustatymui (ekstrakcijai).

Reaktyvios geležies (Fe (II ir III)) ekstrakcija iš nuosėdų atlikta naudojant HCl (0,5 M) (Lovley, Phillips, 1987). Buvo paimama po 1 g nuosėdų iš kiekvieno sluoksnio ir įpilama po 25 ml HCl. Mišinys purtomas 12 h (300 rpm). Po to paimama 5 ml susidariusio supernatanto, kuris yra centrifuguojamas 5 min (3000 rpm). Po centrifugavimo 2,5 ml supernatanto yra perkeliama į plastikinį mėgintuvėlį, kuris padedamas į šaldytuvą tolimesnei analizei. Taip paruošti mėginiai naudojami su dalelėmis asocijuotos divalentės (Fe(II)) ir bendros geležies (Fe<sub>tot</sub>) ir kiekiui nuosėdose nustatyti.

Bendrosios geležies (Fe<sub>tot</sub>=Fe(II)+Fe(III)) kiekio nuosėdose nustatymui paimamas 2,5 ml kiekis iš likusio supernatanto, kuris perkeliama į stiklinį buteliuką, į kurį taip pat pridedama 2,5 ml 0,3 M hidroksilamino-HCl tirpalo. Toks mišinys purtomas 2 valandas. Po purtymo 5 ml

supernatanto, kuri yra centrifuguojamas 5 min (3000 rpm). Po centrifugavimo 2,5 ml supernatanto patalpinama į plastikinį buteliuką, kuris patalpinamas į šaldytuvą tolimesnei spektrofotometrinei analizei.

Su dalelėmis asocijuotas manganas iš nuosėdų išskiriamas per tris etapus (1 lentelė) (Kristensen et al., 2003).

**1 lentelė.** Bendrojo mangano išskyrimas iš nuosėdų

Etapas	Naudojamas reagentas	Trumpas procedūros aprašymas
1 etapas	Magnio chloridas (1M)	Į nuosėdas įpilama 8 ml MgCl <sub>2</sub> tirpalo, tuomet mėgintuvėliai purtomi 1 valandą (300 rpm) kambario temperatūroje. Mėgintuvėliai centrifuguojami 10 min (4500 rpm). Supernatantas perkeliamas į mėgintuvėlius su 100µl HNO <sub>3</sub> . Nuosėdos 2 kartus praplaunamos MiliQ vandeniu, tai atliekama N <sub>2</sub> atmosferoje.
2 etapas	Natrio acetatas (1M)	Į nuosėdas įpilama 8 ml natrio acetato, mėgintuvėliai tuomet purtomi 1 valandą (300 rpm) kambario temperatūroje, po purtymo seka 10 minučių centrifugavimas (4500 rpm). Supernatantas perkeliamas į mėgintuvėlius su 100µl HNO <sub>3</sub> . Nuosėdos yra 2 kartus praplaunamos MiliQ vandeniu, tai atliekama N <sub>2</sub> atmosferoje.
3 etapas	Amonio oksalatas (0,2M)	Į nuosėdas įpilama 8 ml amonio oksalato, nuosėdų mėgintuvėliai purtomi 1h (300 rpm). Po to seka 10 min trunkantis centrifugavimas, po kurio susidaręs supernatantas yra perkeliamas į mėgintuvėlius su 100µl HNO <sub>3</sub> .

## 2.6 Difuzinės apykaitos apskaičiavimas

Difuzinės apykaitos greitis apskaičiuojama pagal Fiko pirmąjį dėsnį (Berner, 1980):

$$J = \varphi D_s (dC/dx)_{x=0}$$

kur  $J$  ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) – difuzinės apykaitos greitis,  $\varphi$  – vidutinis poringumas, išmatuotas pirmame nuosėdų centimetre,  $D_s$  ( $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ ) – difuzinis koeficientas nuosėdose,  $dC/dx$  ( $\mu\text{mol m}^{-2}$ ) – koncentracijos gradientas nuosėdų ir vandens sąveikoje.  $D_s$  apskaičiuojamas pagal Lerman (1979):

$$D_s = D_w^0 / \theta^2$$

$D_w^0$  = bendrasis molekulinės difuzijos koeficientas (Broecker, Peng, 1974),  $\theta^2$  - vingrumas. Vingrumas apskaičiuojamas pagal Boudreau, 1997:

$$\theta^2 = 1 - 2 \ln \varphi$$

kur  $\phi$  – vidutinis poringumas, išmatuotas pirmame nuosėdų centimetre.

## 2.7 Oksidacijos ir redukcijos greičio apskaičiavimas

Oksidacijos ir redukcijos greičių apskaičiavimas remiasi antruoju Fiko dėsniumi. Oksidacijos ir redukcijos greičiai buvo apskaičiuojami naudojantis programa PROFILE (versija 1.0). Siekiant nustatyti, kuriame sluoksnyje vyksta redukcija, o kuriame – oksidacija, nuosėdų profilis (nuosėdų sluoksnis iki 10 cm gylio) buvo padalintas į 3 zonas: 0 – 3 cm, 3 – 6 cm, 6 – 10 cm. Pagal poriniame vandenyje nustatytas ištirpusio mangano ir geležies koncentracijas buvo apskaičiuota, koks procesas – oksidacija (ištirpusių formų susidarymas) ar redukcija (oksidų susidarymas) – vyksta kiekvienoje iš 3 išskirtų zonų. Skaičiavimai buvo atlikti atskirai kiekvienam sezonui (žiemei, pavasariui, vasarai ir rudeniui). Konsultacija apskaičiuojant mangano ir geležies redukcijos greitį buvo suteikta dr. J. Petkuvienės.

## 2.8 Statistinių metodų taikymas

Statistinei analizei naudota SigmaPlot programa (versija 11.0). Vienfaktorinės dispersijos analizė (ANOVA) buvo naudojama tirtų procesų ir parametrų skirtumams tarp sezonų nustatyti. Normaliai pasiskirsčiusiems duomenims palyginti buvo naudotas Holm-Sidak metodas, nenormaliai pasiskirsčiusiems duomenims atlikta  $\log_{10}$  transformacija. Tuo atveju, kai duomenys neatitiko normalingumo kriterijaus net ir po transformacijos, naudotas neparametrinis metodas (Kruskal-Wallis).

Sąryšiams tarp organinės medžiagos nuosėdose ir su dalelėmis asocijuotos ir ištirpusios geležies ir mangano taip pat sąryšiams tarp organinės medžiagos, nitratų, deguonies ir mangano ir geležies bendrosios bei difuzinės apykaitos naudojamas Pirsono koreliacijos metodas.

## 2.9 Cheminės analizės metodai

Nitratų koncentracija vandenyje buvo nustatoma spektrofotometriniu metodu nepertraukiamo srauto autoanalizatoriumi (Scan<sup>++</sup>, SKALAR, jautrumas 0,3  $\mu\text{mol}$ ). Organinės anglies kiekis nuosėdose buvo nustatytas naudojant CHNS Element analizatorių susietą su masių spektrometru (Thermo Electron Corporation DELTA V Advantage spektrometras). Analizė buvo atlikta Fizinių mokslų ir technologijų centre (Vilnius). Ištirpusių  $\text{Fe}^{2+}$  ir  $\text{Mn}^{2+}$  koncentracijos priedugniniame ir poriniame vandenyje, su dalelėmis asocijuotų mangano ir geležies koncentracijos nuosėdose, nustatoma atominės absorbcijos spektrometru (AA240FS, Varian, jautrumas 1  $\mu\text{mol/l}$ ).

### III. TYRIMO REZULTATAI

#### 3.1 Priedugnio vandens charakteristikos skirtingais sezonais

Išmatuota Kuršių marių vandens temperatūra atspindėjo sezoninius pokyčius, būdingoms šiaurės klimato estuarinėms sistemoms. Mažiausia vandens temperatūra tiek priedugnyje, tiek paviršiniame vandenyje buvo aptinkama žiemos sezono metu, o aukščiausia - vasaros sezonu. Temperatūra svyravo nuo 0,6°C iki 23,1°C vandens paviršiuje ir nuo 0,5°C iki 22,7°C priedugnyje. Mažiausia deguonies koncentracija, tiek vandens paviršiuje, tiek priedugnyje nustatyta vasaros sezonu, o aukščiausia – žiemos sezonu, ji svyravo nuo 9,49 mg/l iki 18,3 mg/l paviršiuje ir nuo 8,27 mg/l iki 17,4 mg/l priedugnyje. Mažiausia nitratų koncentracija aptinkama vasaros, o didžiausia – pavasario metu, nitratų koncentracijos svyravo tarp 0,62 μmol/l – 79,8 μmol/l vandens paviršiuje ir 0,63 μmol/l – 91,9 μmol/l priedugnyje (2 lentelė).

**2 lentelė.** Vandens temperatūra, deguonies ir nitratų koncentracijos paviršiaus ir priedugnio sluoksniuose, Nidos tyrimo stotyje.

Sezonas	Vandens paviršiaus temperatūra	Priedugnio vandens temperatūra	Vandens paviršiaus deguonies koncentracija	Priedugnio vandens deguonies koncentracija	Vandens paviršiaus nitratų koncentracija	Priedugnio vandens nitratų koncentracija
<b>Matavimo vienetai</b>	°C	°C	mg/l	mg/l	μmol/l	μmol/l
<b>Žiema</b>	0,6	0,5	18,3	17,4	24,01	19,48
<b>Pavasaris</b>	8,7	8,3	17,03	16,26	79,78	91,9
<b>Vasara</b>	23,1	22,8	9,49	8,27	0,62	0,63
<b>Ruduo</b>	7,5	7,5	10,9	10,4	7,15	7,41

Didžiausios ištirpusio mangano ir geležies koncentracijos priedugnyje vyravo vasaros metu, jos buvo lygios atitinkamai 1,79 μmol/l ir 1 μmol/l, atitinkamai (5 lentelė). Rudens metu priedugnyje nebuvo aptikta ištirpusio geležies ar mangano. Žiemos sezono metu mangano koncentracija priedugnyje siekė 0,10 μmol/l, o geležies 0,92 μmol/l. Pavasario metu koncentracijos buvo kiek didesnės: mangano koncentracija siekė 0,23 μmol/l, o geležies 0,74 μmol/l.

**3 lentelė.** Mangano ir geležies koncentracijos priedugnio sluoksnyje, Nidos tyrimų stotyje

Sezonas	Priedugnio vandens mangano koncentracija μmol/l	Priedugnio vandens geležies koncentracija μmol/l
<b>Žiema</b>	0,10 ±0,01	0,92 ±0,26
<b>Pavasaris</b>	0,23 ±0,01	0,74 ±0,13
<b>Vasara</b>	1,79 ±0,16	1,0 ±0,10
<b>Ruduo</b>	0	0

### 3.2 Dugno nuosėdų charakteristikos skirtingais sezonais

Nustatytas organinės anglies kiekis nuosėdose nurodytas 4 lentelėje. Visais sezonais didžiausias organinės medžiagos kiekis buvo aptiktas nuosėdų paviršiuje (0 – 2 cm gylyje). Statistiškai reikšmingų skirtumų tarp skirting sezonų organinės anglies koncentracijų nebuvo aptikta. Mažiausias organinės medžiagos kiekis nustatytas 5 – 10 cm gylyje žiemos, pavasario ir vasaros metu. Rudenį organinės medžiagos kiekis beveik nesiskyrė tarp 2 – 5 ir 5 – 10 cm gylių, kuriuose jis buvo lygus atitinkamai 9,81% ir 9,94%.

**4 lentelė.** Organinės medžiagos pasiskirstymas įvairuose nuosėdų gyliuose, Nidos tyrimų stotyje.

Sezonas	Nuosėdų gylis, cm	Organinės medžiagos kiekis nuosėdose, %
<b>Žiema</b>	0 – 2	13,53
	2 – 5	13,39
	5 – 10	11,29
<b>Pavasaris</b>	0 – 2	12,95
	2 – 5	11,64
	5 – 10	9,87
<b>Vasara</b>	0 – 2	10,32
	2 – 5	9,40
	5 – 10	9,02
<b>Ruduo</b>	0 – 2	10,46
	2 – 5	9,81
	5 – 10	9,94

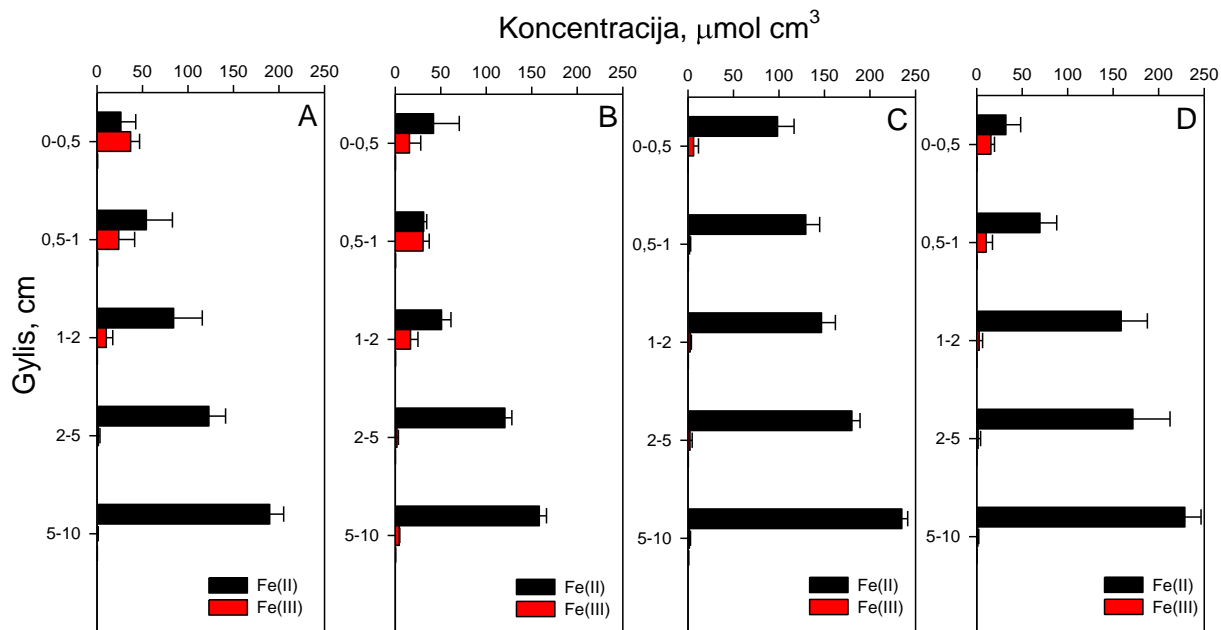
Su dalelėmis asocijuotas divalentės redukuotos geležies (Fe(II)) kiekis didėjo su gyliu: mažiausios koncentracijos ( $< 50 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ ) buvo aptinkamos 0 – 0,5 cm gylyje (išskyrus pavasario sezoną, kai mažiausias kiekis aptinkamas 0,5 – 1 cm gylyje), o didžiausios koncentracijos aptinkamos 5 – 10 cm gylyje. Žiemos sezonu jos siekė  $200 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ , pavasario  $150 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ , o vasaros ir rudens buvo arti  $250 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$  (5 pav.).

Su dalelėmis asocijuotas trivalentės oksiduotos geležies (Fe(III)) kiekis su gyliu mažėjo: mažiausios koncentracijos aptinkamos 5 – 10 cm gylyje, o didžiausios - 0 – 0,5 cm gylyje. Visuose gyliuose ir sezonuose trivalentės geležies koncentracija neviršijo  $50 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$  (5 pav.).

Buvo palygintas Fe(II) ir Fe(III) pasiskirstymas nuosėdose skirtingais sezonais. Duomenų analizė parodė, kad sezono veiksnys neturėjo statistiškai reikšmingos įtakos Fe(II) pasiskirstymui dugno nuosėdose (duomenys log10 transformuoti, ANOVA,  $F=1,51$ ,  $p=0,249$ ). Sezoniškumas taip pat neturėjo statistiškai reikšmingos įtakos Fe (III) pasiskirstymui dugno nuosėdose (duomenys log10 transformuoti, ANOVA,  $F=1,090$ ,  $p=0,382$ ).

Taip pat buvo palygintas Fe(II) ir Fe(III) pasiskirstymas skirtinguose nuosėdų sluoksniuose. Statistiškai reikšmingi Fe(II) pasiskirstymo skirtumai nustatyti tarp 5 – 10 cm ir 0 – 0,5 cm sluoksnių (ANOVA,  $F=9,702$ ,  $p<0,001$ ), 5 – 10 cm ir 0,5 – 1 cm sluoksnių (ANOVA,  $F=9,702$ ,  $p<0,001$ ), 2 – 5 cm ir 0 – 0,5 cm sluoksnių (ANOVA,  $F=9,702$ ,  $p=0,003$ ), 5 – 10 cm ir 1 – 2 cm sluoksnių (ANOVA,  $F=9,702$ ,  $p=0,005$ ). Statistiškai reikšmingų Fe(III) pasiskirstymo skirtumų tarp skirtingų sluoksnių nenustatyta.

Atlikta Pirsono koreliacija parodė, kad yra stiprus neigiamas ryšys ( $R= -0,664$ ) tarp Fe(II) ir organinės medžiagos pasiskirstymo nuosėdose ir stiprus teigiamas ryšys ( $R= 0,785$ ) tarp Fe(III) ir organinės medžiagos pasiskirstymo nuosėdose. Abiem atvejais ryšiai yra statistiškai reikšmingi.



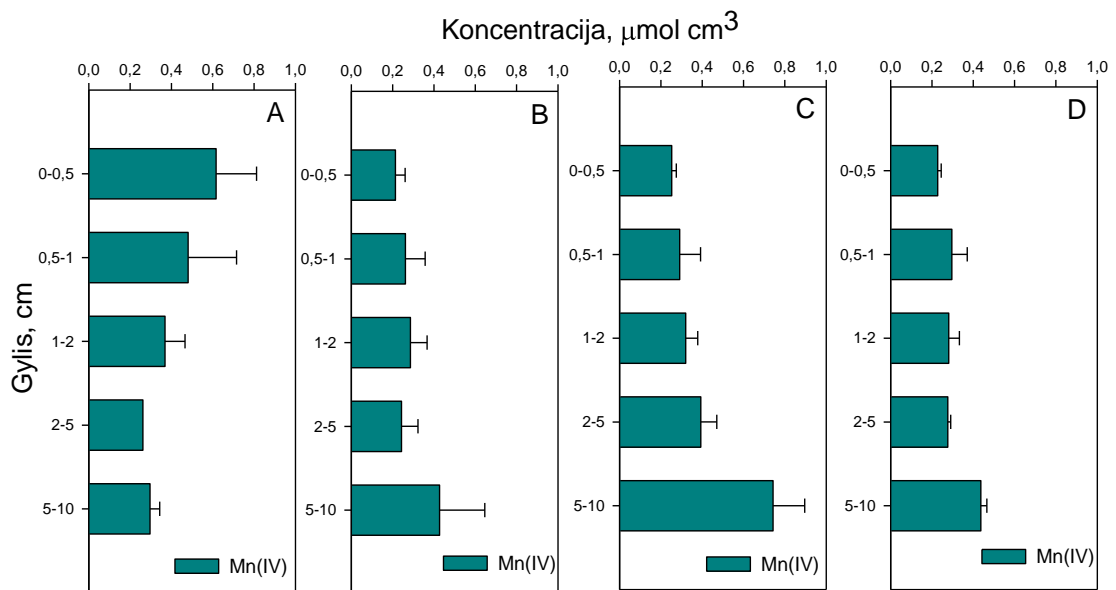
**5 pav.** Su dalelėmis asocijuotos geležies (redukuotos geležies (Fe(II)) ir oksiduotos geležies (Fe(III)) pasiskirstymas skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – ruduo.

Pavasario, vasaros ir rudens sezonais pastebima vienoda su dalelėmis asocijuoto Mn(IV) pasiskirstymo tendencija: mažiausias kiekis (siekiantis  $0,2 \mu\text{mol/cm}^3$ ) aptinkamas 0 – 0,5 cm gylyje, o didžiausias (pavasario ir rudens sezonais siekiantis  $0,4 \mu\text{mol/cm}^3$ , o vasaros  $0,7 \mu\text{mol/cm}^3$ ) 5 – 10 cm gylyje. Išsiskiria tik žiemos sezonas, kurio metu pastebimas atvirkščias pasiskirstymas: didžiausia  $0,6 \mu\text{mol/cm}^3$  siekianti koncentracija aptinkama 0 – 0,5 cm gylyje, o mažiausia,  $0,3 \mu\text{mol/cm}^3$  koncentracija aptinkama 5 – 10 cm gylyje (6 pav.).

Duomenų analizė parodė, kad sezono veiksnys neturėjo statistiškai reikšmingos įtakos Mn(IV) pasiskirstymui dugno nuosėdose (duomenys log10 transformuoti, ANOVA,  $F=1,208$ ,  $p=0,339$ ).

Playginus Mn(IV) pasiskirstymą skirtinguose nuosėdų sluoksniuose, statistiškai reikšmingi skirtumai aptikti tarp šių sluoksnių: 5 – 10 cm ir 0,5 – 1 cm, 0 – 0,5 cm ir 0,5 – 1 cm, 1 – 2 cm ir 0,5 – 1 cm, 2-5 cm ir 0,5-1 cm (duomenys log10 transformuoti, ANOVA,  $F=32,60$ ,  $p<0,001$ ).

Atlikta Pirsono koreliacija parodė, kad yra vidutinio stiprumo ( $R=0,573$ ) teigiamas ryšys tarp Mn(IV) ir organinės medžiagos, tačiau šis ryšys nėra statistiškai reikšmingas.



**6 pav.** Su dalelėmis asocijuoto mangano pasiskirstymas skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – rudenio.

### 3.3 Ištirpusio mangano ir geležies pasiskirstymas poriniame vandenyje skirtingais sezonais

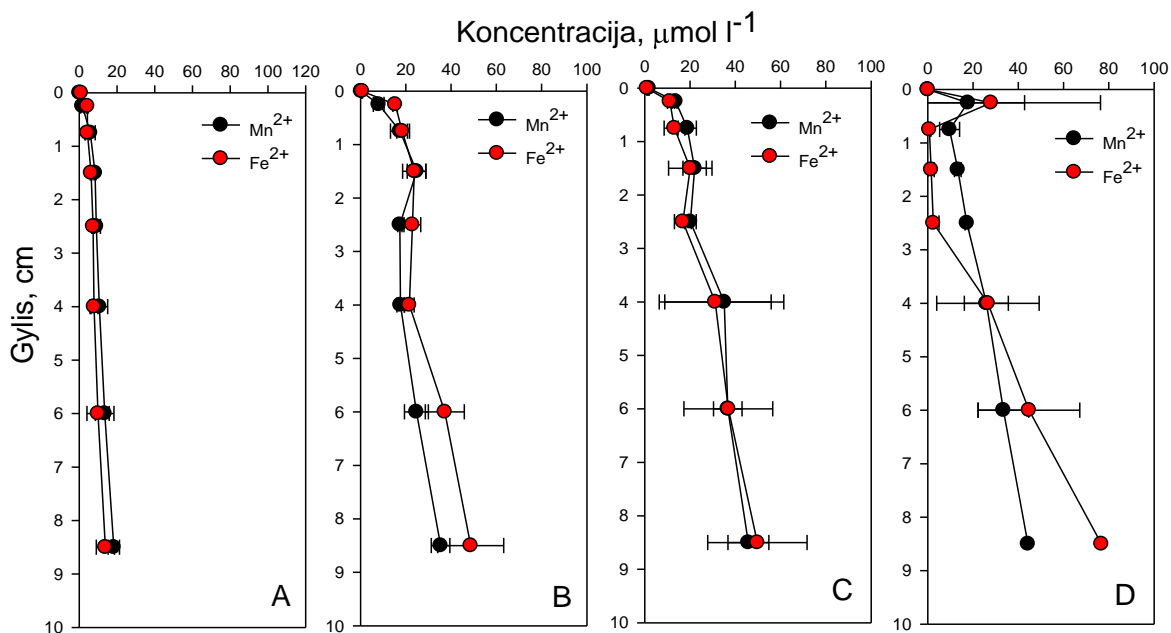
Ištirpusio mangano ir geležies koncentracijos poriniame vandenyje žiemos, pavasario ir vasaros sezonais yra beveik identiškios. Žiemos sezonu koncentracijos neviršija  $20 \mu\text{mol/l}$ , pavasario –  $60 \mu\text{mol/l}$ , vasaros –  $50 \mu\text{mol/l}$ . Mangano ir geležies koncentracijos poriniame vandenyje didėjo su gyliu ir pasiekė didžiausią reikšmę 8,5 cm gylyje. Koncentracijos rudens sezonu yra panašios iki 2,5 cm gylio ir neviršija  $30 \mu\text{mol/l}$ . Mangano koncentracija padidėja nežymiai ir pasiekia  $40 \mu\text{mol/l}$  8,5 cm gylyje, o geležies koncentracija padidėja daugiau ir pasiekia beveik  $80 \mu\text{mol/l}$  koncentraciją 8,5 cm gylyje (7 pav.).

Buvo palygintos ištirpusio mangano koncentracijos poriniame vandenyje ir nustatyta, statistiškai reikšmingai skiriasi vasaros ir žiemos sezonai (ANOVA,  $F=4,138$ ,  $p=0,002$ ). Palyginus ištirpusios geležies koncentracijas skirtingais sezonais nustatyta, kad sezoniškumas nedaro įtakos ištirpusios geležies pasiskirstymui poriniame vandenyje (duomenys log10 transformuoti, Kruskal-Wallis,  $p=0,035$ ).

Buvo palygintos ištirpusio mangano koncentracijos skirtinguose sluoksniuose. Statistiškai reikšmingi skirtumai nustatyti tarp 8,5 cm ir 0 cm, 6 cm ir 0 cm, 8,5 cm ir 0,25 cm, 4 cm ir 0 cm, 8,5 cm ir 0,75 cm sluoksnių (ANOVA,  $F=7,38$ ,  $p<0,001$ ).

Taip pat buvo palygintos ir ištirpusios geležies koncentracijos skirtinguose sluoksniuose. Statistiškai reikšmingi skirtumai nustatyti tarp 8,5 cm ir 0 cm, 8,5 cm ir 0,75 cm, 8,5 cm ir 2,5 cm, 8,5 cm ir 2,5 cm, 8,5 cm ir 1,5 cm, 8,5 cm ir 0,25 cm sluoksnių (ANOVA,  $F=4,901$ ,  $p<0,001$ ).

Buvo atlikta Pirsonos koreliacija, kuri parodė, kad tarp ištirpusio mangano ir organinės medžiagos yra neigiamas stiprus ryšys ( $R = -0,628$ ), kuris yra statistiškai reikšmingas. Tarp ištirpusios geležies ir organinės anglies yra silpnas neigiamas ryšys ( $R = -0,377$ ) ir jis nėra statistiškai reikšmingas.



**7 pav.** Ištirpusio mangano ( $Mn^{2+}$ ) ir geležies ( $Fe^{2+}$ ) pasiskirstymas poriniame vandenyje skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – ruduo

### 3.4 Ištirpusio geležies ir mangano difuzinė apykaita tarp dugno nuosėdų ir priedugnio vandens skirtingais sezonais

Geležies difuzinės apykaitos greičiai buvo nuo 14,8 iki 158,4  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Intensyviausiai apykaita vyko rudenį, o lėčiausia - žiemą (5 lentelė). Sezoniškumo veiksnys daro įtaką geležies difuzinei apykaitai – statistiškai reikšmingi skirtumai (ANOVA,  $F=271,811$ ) rasti tarp pavasario ir žiemos sezonų ( $p < 0,001$ ), žiemos ir vasaros sezonų ( $p < 0,001$ ).

Mangano difuzinės apykaitos greičiai vyravo nuo 6,7 iki 74,5  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Intensyviausiai apykaita vyko rudens sezono metu, o lėčiausia – žiemos sezonu (5 lentelė). Atlikus ANOVA analizę buvo nustatyta, kad sezoniškumas turi įtakos mangano difuzinei apykaitai visais nagrinėtais sezonais – statistiškai reikšmingi skirtumai rasti tarp žiemos ir vasaros, pavasario ir žiemos, pavasario ir vasaros sezonų (ANOVA,  $F=65,078$ ,  $p < 0,001$ ).

Mangano ir geležies difuzinė apykaita rudens sezonu nebuvo naudota statistinėje analizėje dėl itin didelių standartinių nuokrypių.

Buvo atlikta Pirsono koreliacija tarp mangano ir geležies difuzinės apykaitos ir įvairių aplinkos veiksnių (deguonies, nitratų, organinės anglies, temperatūros). Buvo nustatyti statistiškai reikšmingi ryšiai tarp mangano difuzinės apykaitos ir temperatūros ( $R=0,939$ ), deguonies ( $R= -0,680$ ), organinės anglies ( $R=0,889$ ). Taip pat nustatyti statistiškai reikšmingi ryšiai tarp geležies difuzinės apykaitos ir temperatūros ( $R=0,960$ ), deguonies ( $R= -0,571$ ), organinės anglies ( $R=0,859$ ).

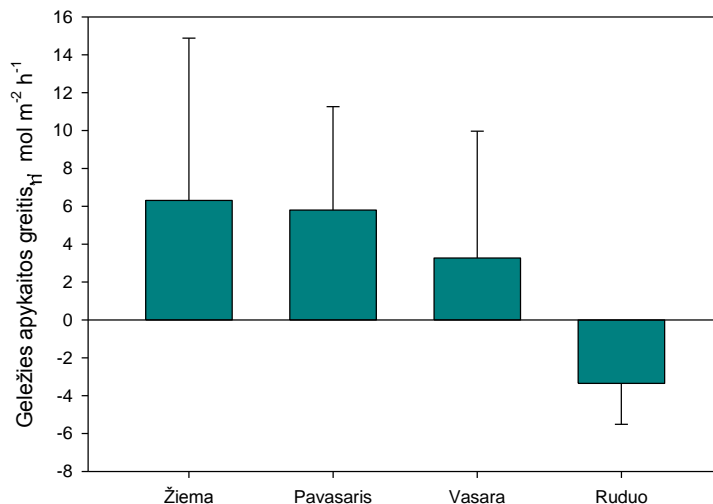
**5 lentelė.** Ištirpusios geležies ir mangano difuzinės apykaitos greičiai skirtingais sezonais, Nidos tyrimų stotyje.

Sezonas	Difuzinė apykaita (Fe(II)) $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Difuzinė apykaita (Mn(II)) $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Žiema	14,8±1,4	6,7±3,8
Pavasaris	86,2±5,4	33,3±10,2
Vasara	84±8,8	48,8±2,6
Ruduo	158,4±274,4	74,5±104,4

### 3.5 Ištirpusio geležies ir mangano bendroji apykaita tarp dugno nuosėdų ir priedugnio vandens skirtingais sezonais

Bendrosios apykaitos matavimai tarp dugno nuosėdų ir priedugnio vandens parodė, kad dugno nuosėdos žiemos, pavasario ir vasaros periodu išskyrė geležį į priedugnio vandenį, tuo tarpu rudens periodu akumulavo. Didžiausias geležies kiekis išsiskyrė žiemos periodu ( $6,31 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), mažesnis kiekis išsiskyrė pavasario periodu ( $5,80 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), o mažiausias – vasaros periodu ( $3,27 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) (8 pav.).

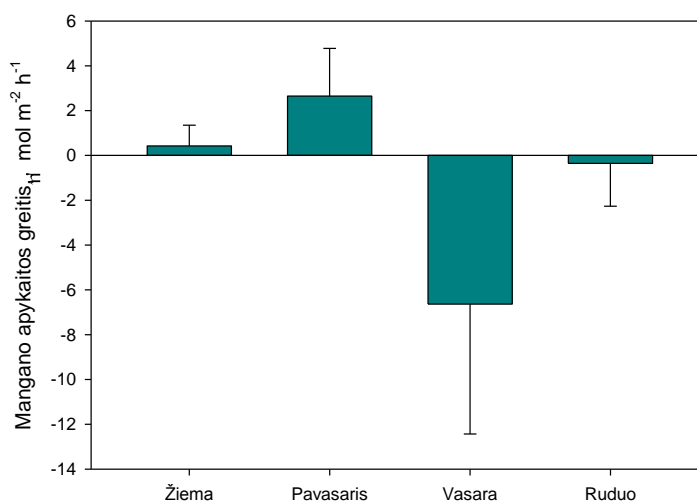
Palyginus geležies apykaitą skirtingais sezonais, statistiškai reikšmingi skirtumai rasti tarp pavasario ir rudens sezonų (duomenys log 10 transformuoti, Kruskal-Wallis).



**8 pav.** Geležies bendroji apykaita žiemos, pavasario, vasaros ir rudens sezonais.

Bendrosios mangano apykaitos matavimai parodė, kad dugno nuosėdos žiemos-pavasario periodu išskyrė manganą į priedugnio vandenį, tuo tarpu vasaros-rudens periodu akumulavo. Didžiausias mangano kiekis išsiskyrė pavasario periodu ( $2,65 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), mažesnis kiekis išsiskyrė žiemos periodu ( $0,35 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ). Ištirpęs manganas intensyviausiai kaupėsi dugno nuosėdose vasaros periodu ( $-6,63 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) (9 pav.).

Palyginus (duomenys log10 transformuoti, ANOVA,  $F=5,979$ ) mangano bendrosios apykaitos greičius skirtingais sezonais, statistiškai reikšmingi skirtumai nustatyti tarp šių sezonų: pavasario ir vasaros ( $p=0,002$ ), pavasario ir žiemos ( $p=0,005$ ).



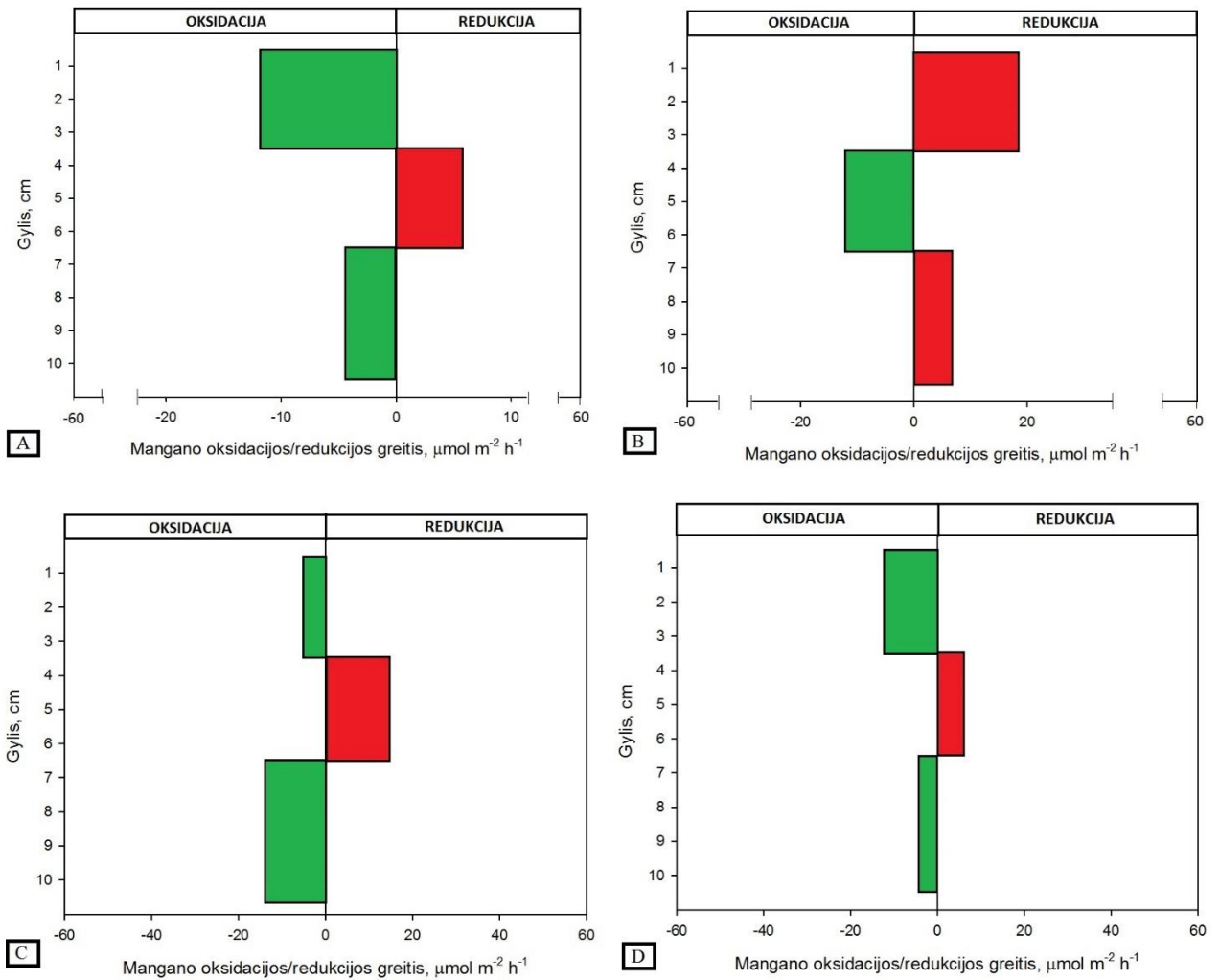
**9 pav.** Mangano bendroji apykaita žiemos, pavasario, vasaros ir rudens sezonais.

Buvo atlikta Pirsono koreliacija tarp mangano ir geležies bendrosios apykaitos ir įvairių aplinkos veiksnių (deguonies, nitratų, organinės anglies, temperatūros). Buvo aptiktas statistiškai

reikšmingas vidutinio stiprumo ryšys tarp nitratų ir mangano bendrosios apykaitos ( $R=0,506$ ). Tarp geležies bendrosios apykaitos ir deguonies aptiktas vidutinio stiprumo ryšys ( $R=0,396$ ), nitratų – vidutinio stiprumo ryšys ( $R=0,403$ ), organinės anglies – vidutinio stiprumo ( $R= -0,651$ ) ryšys. Šie ryšiai yra statistiškai reikšmingi.

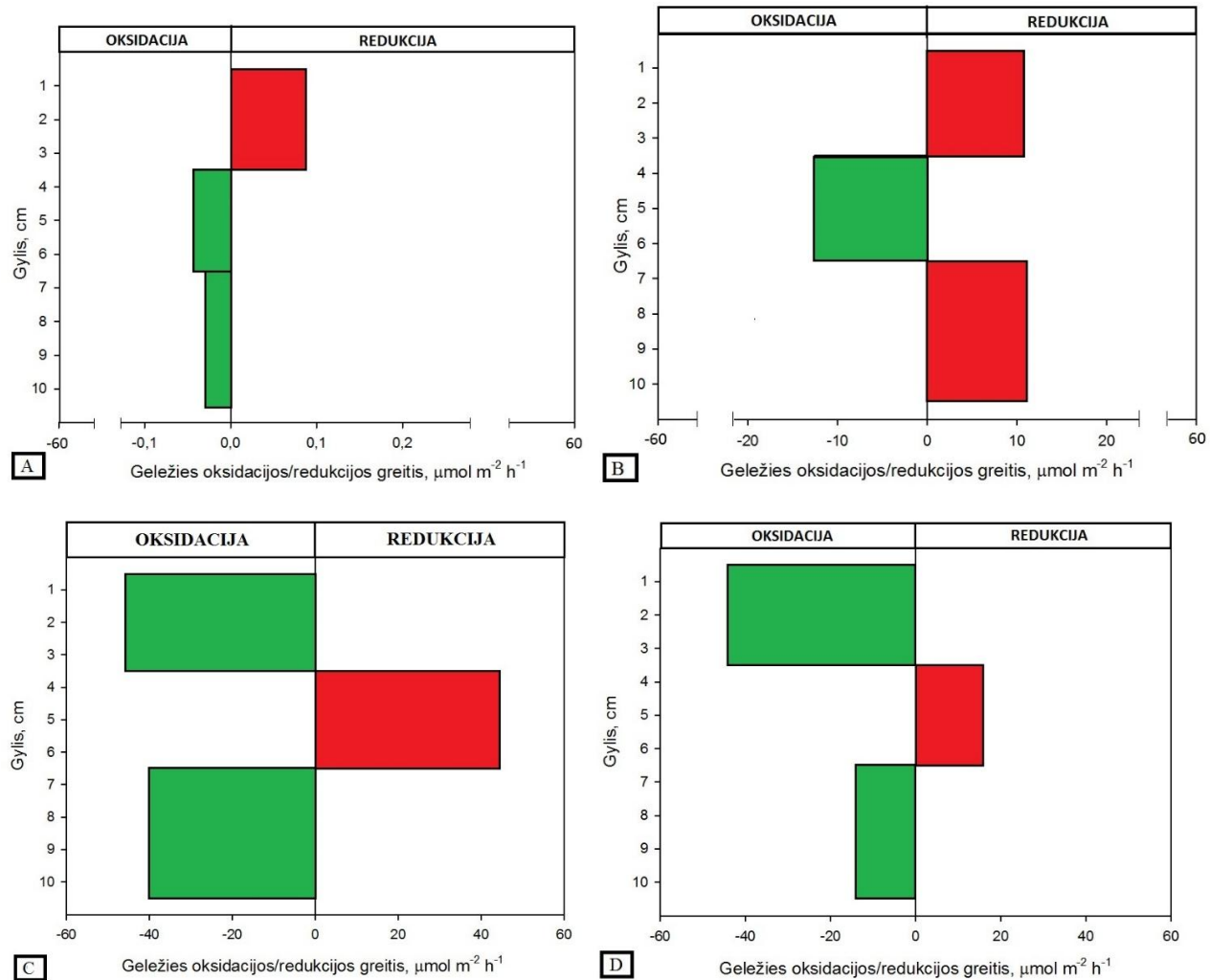
### **3.6 Mangano ir geležies redukcijos ir oksidacijos greičiai skirtingais sezonais**

Žiemos sezonu mangano redukcija vyko dvejose zonose iš trijų: pirmoje zonoje redukcijos greitis buvo lygus  $0,41 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , o trečioje zonoje –  $0,05 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Oksidacija vyko antroje zonoje ( $-0,15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) (10 pav., A) Pavasario sezonu pastebima tokia pati tendencija kaip ir žiemos sezonu – mangano redukcija vyksta pirmoje ( $18,57 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) ir trečioje ( $6,78 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) zonose, o antroje zonoje vyksta oksidacija ( $-12,25 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) (10 pav., B). Vasaros sezonu stebimi priešingi rezultatai: redukcija vyksta tik antroje nuosėdų zonoje ( $14,52 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), o pirmoje ir trečioje vyksta oksidacija: pirmoje zonoje ji lygi  $-5,07 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , trečioje lygi  $-13,98 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  (10 pav. C). Rudens oksidacijos-redukcijos zonų išsidėstymas yra toks pat kaip ir vasaros metu. Antroje zonoje vyksta redukcija, kurios greitis lygus  $5,77 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , o pirmoje ir trečioje – oksidacija, oksidacijos greičiai atitinkamai lygūs -  $11,85 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  ir  $-4,33 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  (10 pav., D).



**10 pav.** Mangano oksidacijos (žalios spalvos stulpelis) ir redukcijos (raudonos spalvos stulpelis) greičiai skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – ruduo.

Žiemos sezonu geležies redukcija vyko tik pirmoje nuosėdų zonoje, redukcijos greitis buvo lygus  $0,09 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Antroje zonoje oksidacijos greitis buvo lygus  $-0,04 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , o trečioje  $-0,03 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  (11 pav., A). Pavasarį redukcija vyko pirmoje ir trečioje zonose, redukcijos greičiai yra lygūs atitinkamai  $10,68 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  ir  $11,12 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Oksidacija vyko tik antroje zonoje, jos greitis lygus  $12,59 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  (11 pav., B). Vasarą redukcija vyko tik antroje nuosėdų zonoje ir jos greitis buvo lygus  $44,24 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , o oksidacija vyko pirmoje ( $-45,68 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) ir trečioje ( $-40,0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) (11 pav., C). Rudens sezonu vyrauja ta pati tendencija kaip ir vasaros sezonu. Redukcijos greitis antroje zonoje siekė  $15,76 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , o oksidacijos greitis pirmoje ir trečioje zonoje siekė atitinkamai  $-44,28 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  ir  $-13,86 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  (11 pav., D).



**11 pav.** Geležies oksidacijos (žalios spalvos stulpelis) ir redukcijos (raudonos spalvos stulpelis) greičiai skirtingais sezonais: A – žiema, B – pavasaris, C – vasara, D – rudenio.

## TYRIMO REZULTATŲ APITARIMAS

### 4.1 Geležies ir mangano dinamika ir formų pasiskirstymas nuosėdose

Su dalelėmis asocijuotos divalentė geležies Fe(II) pasiskirstymas buvo gana vienodas – nebuvo rasta statistiškai reikšmingų skirtumų tarp skirtingų sezonų. Fe(II) koncentracija visais sezonais didėjo su gyliu – didžiausios koncentracijos aptinkamos giliausiame (5 – 10 cm) nuosėdų sluoksnyje. Su dalelėmis asocijuotos trivalentės geležies pasiskirstymas buvo priešingas – su gyliu mažėjo, didžiausios koncentracijos aptinkamos nuosėdų paviršiuje (0 – 0,5 cm) (5 pav.). Su dalelėmis asocijuoto mangano Mn(IV) pasiskirstymas visais sezonais buvo panašus, tarp skirtingų sezonų nebuvo statistiškai reikšmingų skirtumų. Pavasario, vasaros ir rudens metu didžiausios koncentracijos buvo aptinkamos giliausiame sluoksnyje, išskyrus žiemos sezoną (6 pav.). Ištirpusio mangano ir geležies koncentracijos didėja su gyliu, didžiausios koncentracijos aptinkamos 8,5 cm gylyje (7 pav.). Statistiškai reikšmingi skirtumai aptikti tik tarp ištirpusio mangano pasiskirstymo nuosėdų poriniame vandenyje, tuo tarpu tarp kitų sezonų tiek geležies, tiek mangano atveju nebuvo rasta statistiškai reikšmingų skirtumų.

Pagrindiniai veiksniai, kurie gali galėjo turėti įtakos tokiam mangano ir geležies pasiskirstymui yra deguonis, nitratai, organinė anglis ir temperatūra. Kadangi koreliaciją šiuo atvejyrimo metu buvo galima atlikti tik tarp organinės anglies pasiskirstymo nuosėdose ir mangano bei geležies, statistiškai reikšmingas ryšys aptiktas tarp organinės medžiagos ir Fe(II), Fe(III) bei ištirpusio mangano.

Fe(II) koncentracija didėjo su gyliu. Ištirpusios geležies pasiskirstymas taip pat buvo panašus. Toks pasiskirstymas galėjo būti nulemtas Fe(III) redukcijos, kuri vyko organinės anglies oksidacijos metu, po kurios susidariusi ištirpusi geležis nusėdo kaip redukuota Fe(II). Tokį paaiškinimą paremia ir statistiškai reikšmingi ryšiai, aptikti tarp Fe(II), Fe(III) ir organinės anglies. Pačiame nuosėdų paviršiuje nustatytos didžiausios koncentracijos Fe(III) – tokį pasiskirstymą galėjo nulemti deguonies ir nitratų poveikis – šių antrinių elektronų akceptorų priedugniniame vandenyje buvo visais sezonais, todėl tikėtina, kad jie galėjo reoksiduoti ištirpusią geležį. Tarp ištirpusio mangano ir organinės anglies aptiktas statistiškai reikšmingas ryšys, kuris rodo, kad organinė anglis redukavo Mn(IV). Tai rodo ir ištirpusio mangano pasiskirstymas – pastarojo koncentracija didėjo su gyliu. Mn(IV) pasiskirstymas galėjo būti nulemtas bioturbacijos – daugiau deguonies bei nitratų pateko į gilesnius nuosėdų sluoksnius ir reoksidavo redukuotą manganą (Canfield et al., 1993; Thamdrup et al., 1994; Kristiansen et al., 2002; Kristensen et al., 2003; Ferro et al., 2003; Pakhomova et al., 2007).

Šiame tyrime gauti mangano ir geležies pasiskirstymo rezultatai ne visais atvejais sutampa su kitose publikacijose paskelbtais duomenimis. Sutampa Fe(II), Fe(III) ir Mn(IV) rezultatai dumblo

nuosėdose, gauti šiame tyrime ir aprašyti kitose publikacijose – didžiausios Fe(II) ir Mn(IV) koncentracijos aptinkamos gilesniuose nuosėdų sluoksniuose, Fe(III) – paviršiniuose nuosėdų sluoksniuose. Tokie sutapimai rodo, kad šiame tyrime gauti rezultatai nėra atsitiktiniai. Vertinant smėlio nuosėdas, sutampa Fe(III) rezultatai, kai didžiausios koncentracijos aptinkamos nuosėdų paviršiuje, tačiau Fe(II) ir Mn(IV) išsidėstymas yra priešingas – šių metalų formų daugiau aptinkama nuosėdų paviršiuje (6 lentelė).

**6 lentelė.** Su dalelėmis asocijuotos geležies ir mangano pasiskirstymas nuosėdose skirtingose estuarinėse sistemose.

Geografinė tyrimų vietovė	Su dalelėmis asocijuotos geležies didžiausia/mažiausia koncentracija (gylis, cm)	Su dalelėmis asocijuoto mangano didžiausia/mažiausia koncentracija (gylis, cm)	Nuosėdų tipas	Autoriai
Kuršių marios, Lietuva	Fe(II): 235 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (5-10 cm)/26,4 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0-0,5 cm) Fe(III): 36,9 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0-0,5 cm)/0,6 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (5-10 cm)	0,7 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (5-10 cm)/0,2 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0-0,5 cm)	Smulkus dumblas	Šio tyrimo rezultatai
Fællesstrand lagūna, Danija	Fe(II): 7 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (2 cm)/2 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (14 cm) Fe(III): 2 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0 cm)/0 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (1 cm)	2,3 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (1 cm)/ 0 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0 cm)	Smėlis	Kristiansen et al., 2002
Kærby Fed, Odense fjordas, Danija	Fe(II): 13 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (2 cm)/4 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (14 cm) Fe(III): 9 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (1 cm)/0 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (3 cm)	6,5 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (1 cm)/ 0 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0 cm)	Smėlis	Kristensen et al., 2003
Skagerrak, Danija	Fe(II): 50 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (9 cm)/9 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0 cm) Fe(III): 60 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (1 cm)/25 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (7 cm)	3,3 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (0,5 cm)/ 0,9 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (5 cm)	Dumblas	Canfield et al., 1993

Tuo tarpu ištirpusios geležies ir mangano pasiskirstymas buvo neįprastas. Šių metalų pasiskirstymas sutapo su kitose publikacijose skelbtais duomenimis smėlio nuosėdose, kai didžiausios koncentracijos aptinkamos ne nuosėdų paviršiuje. Tačiau metalų vertikalus pasiskirstymas nesutapo su kitose publikacijos skelbtais duomenimis dumblo nuosėdose (7 lentelė).

**7 lentelė.** Ištirpusio geležies ir mangano pasiskirstymas poriniame vandenyje skirtingose estuarinėse sistemose.

Geografinė tyrimų vietovė	Ištirpusios geležies didžiausia/mažiausia koncentracija (gylis, cm)	Ištirpusio mangano didžiausia/mažiausia koncentracija (gylis, cm)	Nuosėdų tipas	Autoriai
Kuršių marios, Lietuva	79,8 $\mu\text{M}$ (8,5 cm)/0 $\mu\text{M}$ (0 cm)	45,8 $\mu\text{M}$ (8,5 cm)/ 0 $\mu\text{M}$ (0 cm)	Smulkus dumblas	Šio tyrimo rezultatai
Sacca di Goro lagūna, Italija	1,5 $\mu\text{M}$ (1,5 cm)/0 $\mu\text{M}$ (0,5 cm)	40 $\mu\text{M}$ (0,5 cm)/25 $\mu\text{M}$ (6 cm)	Dumblas	Žilius et al., 2015
Kuršių marios, Lietuva	40 $\mu\text{M}$ (0,5 cm)/20 $\mu\text{M}$ (6 cm)	35 $\mu\text{M}$ (0,5 cm)/25 $\mu\text{M}$ (6 cm)	Dumblas	Žilius et al., 2015
Fællesstrand lagūna, Danija	4,2 $\text{nmol cm}^{-3}$ (3 cm)/0 $\text{nmol cm}^{-3}$ (0 cm)	2,4 $\text{nmol cm}^{-3}$ (2 cm)/ 0 $\text{nmol cm}^{-3}$ (0 cm)	Smėlis	Kristiansen et al., 2002
Kærby Fed, Odense fjordas, Danija	2 $\text{nmol cm}^{-3}$ (2 cm)/0 $\text{nmol cm}^{-3}$ (0 cm)	5 $\text{nmol cm}^{-3}$ (1 cm)/ 0 $\text{nmol cm}^{-3}$ (0 cm)	Smėlis	Kristensen et al., 2003
Skagerrak, Danija	75 $\mu\text{mol}$ (7 cm)/ 0 $\mu\text{mol}$ (0 cm)	40 $\mu\text{mol}$ (2,5 cm)/ 0 $\mu\text{mol}$ (0 cm)	Dumblas	Canfield et al., 1993
Kuršių marios, Lietuva	38 $\mu\text{M}$ (0,5 cm)/20 $\mu\text{M}$ (6 cm)	29 $\mu\text{M}$ (0,5 cm)/20 $\mu\text{M}$ (2,5 cm)	Dumblas, smėlis	Petkuvienė, 2015

#### 4.2 Geležies ir mangano apykaita tarp dugno nuosėdų ir vandens

Difuzinė apykaita vyksta tarp paties nuosėdų paviršiaus (0 – 0,5 cm gylio nuosėdų sluoksnio) ir priedugnio vandens. Molekulinės difuzinės apykaitos kryptis rodo, kad susidaro koncentracijos gradientas, leidžiantis ištirpusiam cheminiam elementui difunduoti į mažesnės koncentracijos sritį. Tiek mangano, tiek geležies atveju buvo rasta statistiškai reikšmingų skirtumų tarp skirtingų sezonų. Įvertinus mangano ir geležies difuzines apykaitos greitį nustatyta, kad visais sezonais vyravo teigiamos difuzinės apykaitos reikšmės – tai reiškia, kad paviršiniame nuosėdų sluoksnyje ištirpusio mangano ir geležies koncentracija visad buvo didesnė nei priedugnio vandenyje. Vadinas, ištirpę metalai galėjo akumuliuotis priedugnio vandenyje.

Buvo nustatyti statistiškai reikšmingi ryšiai tarp organinės anglies, temperatūros, deguonies ir mangano bei geležies difuzinės apykaitos – tai rodo, kad vyksta intensyvūs paviršiniame sluoksnyje esančio su dalelėmis asocijuoto mangano bei geležies redukcijos-oksidacijos procesai, kurių metu susidaręs ištirpęs manganas bei geležis po redukcijos difunduoja į priedugnio vandenį bei yra

reoksiduojami. Difuzinė geležies ir mangano apykaita vyko visais sezonais, tačiau rudens sezono metu priedugnio vandenyje nebuvo aptikta ištirpusio mangano ir geležies (3 lentelė). Tokiems rezultatams paaiškinti reikia atsižvelgti į mangano ir geležies bendrosios apykaitos kryptis (8 pav., 9 pav.), kurios šiuo atveju parodo, kad rudens sezonu manganas ir geležis buvo akumuliuojami nuosėdose, todėl šių metalų nebuvo aptinkama priedugnio vandenyje (Aller, 1994; Thamdrup et al., 1994).

Bendroji apykaita parodo transporto kryptį – neigiama apykaitos reikšmė rodo, kad daugiau cheminio elemento akumuliuojama nuosėdose, o teigiama reikšmė – kad daugiau cheminio elemento patenka į priedugnio vandenį. Palyginus mangano apykaitą skirtingais sezonais, tik vasaros apykaita statistiškai reikšmingai skyrėsi nuo visų likusių sezonų. Teigiama bendroji apykaita nustatyta žiemos ir pavasario, neigiama – vasaros ir rudens sezonais (9 pav.). Palyginus geležies bendrąją apykaitą statistiškai reikšmingai skyrėsi pavasario ir rudens bei žiemos ir rudens. Žiemos, pavasario ir vasaros metu vyravo teigiama bendroji apykaita, o rudens metu – neigiama (8 pav.).

Deguonis yra vienas iš svarbiausių veiksnių, reguliuojančių mangano ir geležies virsmus tiek nuosėdose, tiek vandenyje. Todėl deguonies buvimas ar nebuvimas vandenyje paveikia mangano ir geležies apykaitą. Deguonies kiekiui mažėjant, daugiau ištirpusios geležies ir mangano patenka į priedugnio vandenį, tai įrodyta jau ne vienu bandymu (Thamdrup et al., 1994; Kristensen et al., 2002; Žilius et al., 2015). Šiame tyrime nustatyta panaši tendencija – mažėjant deguonies kiekiui intensyvėja difuzinė geležies ir mangano apykaita. Vertinant difuzinę ir bendrąją apykaitą labiau atsižvelgiama į bendrąją apykaitą, kuri gali padėti įvertinti procesus, vykstančius ne tik paviršiniuose, bet ir gilesniuose nuosėdų sluoksniuose. Kai kuriais sezonais mangano ir geležies bendroji ir difuzinė apykaitos sutampa, tačiau ne visada – manganas į nuosėdas patenka vasaros ir rudens, o geležis – tik rudens sezono metu. Taip pat skiriasi ir difuzinės bei bendrosios apykaitos greičiai – bendrosios apykaitos nesiekia  $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , o difuzinės apykaitos greičiai yra kelis kartus didesni (5 lentelė). Tai parodo, kad tarp priedugnio ir vandens yra labai plonas oksinis sluoksnis, kuriame gali vykti reoksidacija, dėl kurios į priedugnį patenka žymiai mažiau ištirpusių metalų nei apskaičiuota difuzinės apykaitos metu (Aller, 1994; Canfield et al., 2005).

Tai patvirtina ir šiame tyrime nustatytos mangano oksidacijos-redukcijos zonos. Žiemos ir pavasario metu buvo nustatyta po dvi redukcijos zonas (10 pav., A, B), kuriose mangano buvo daugiau redukuojama nei oksiduojama, taigi, nuosėdose intensyviau vyksta redukcija ir ištirpęs manganas patenka į priedugnio vandenį. Tuo tarpu vasaros ir rudens sezonų metu buvo nustatyta po dvi oksidacijos zonas (10 pav., C, D), kuriose buvo oksiduojama daugiau mangano nei redukuojama, todėl daugiau mangano buvo suvartojama nuosėdose, nei pateko į priedugnio

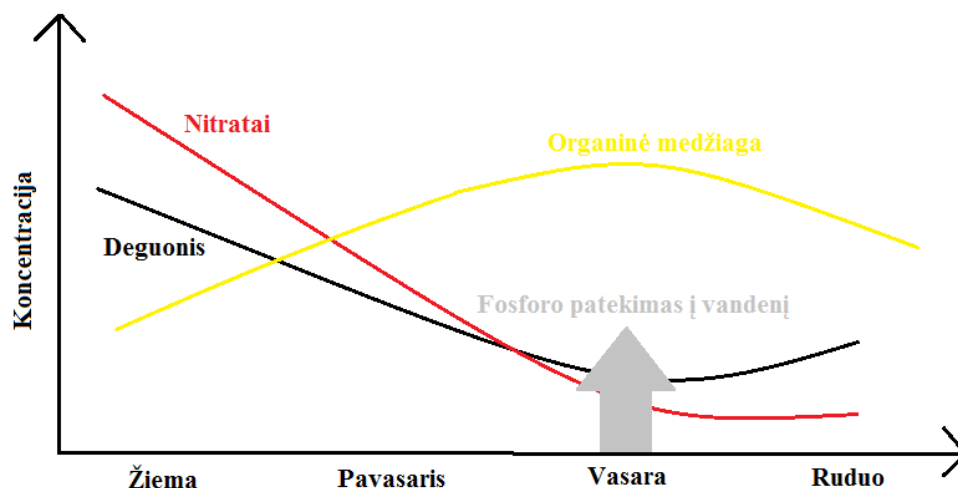
vandenį. Geležies apykaitos atveju taip pat galima bendrąją apykaitą paaiškinti redukcijos-oksidacijos zonomis. Žiemos ir pavasario metu buvo redukuota daugiau geležies nei oksiduota (11 pav., A, B), todėl atitinkamai ir ištirpusi geležis patenka į priedugnio vandenį. Rudens sezono metu buvo oksiduota gerokai daugiau geležies nei redukuota, todėl iš bendrosios apykaitos matyti, kad nuosėdose ji suvartojama (10 pav., D). Nors vasaros sezono metu priedugnio vandenyje aptinkamas mažiausias kiekis antrinių elektronų akceptorių (deguonies, nitratų), tačiau vasaros sezono metu bendroji geležies apykaita buvo mažiau intensyvi nei žiemos ar pavasario metu. Tokią apykaitą nulėmė labai aktyvi geležies oksidacija nuosėdose – buvo oksiduota dvigubai daugiau geležies nei redukuota (10 pav., C).

Redukuota geležis yra gerai žinoma kaip galinti redukuoti oksiduotą manganą (Lovley, Phillips, 1988; Aller, 1994; Hulth et al., 1999; Kristiansen et al., 2002). Tačiau nagrinėjant šiame tyrime nustatytas mangano ir geležies oksidacijos-redukcijos zonas, šią sąveiką sunku identifikuoti. Vasaros ir rudens metu oksidacijos-redukcijos zonos išsidėsčiusios vienodai, nesutampa ir šių procesų greičiai, todėl sąveikos tarp mangano ir geležies nebuvo (10 pav., C, D; 11 pav., C, D). Žiemos metu išsiskiria tik paviršinis nuosėdų sluoksnis, kuriame galima įtarti sąveikaujant geležį ir manganą – oksidacijos-redukcijos zonos nestampa, tačiau labai skiriasi šių procesų greičiai, todėl sąveikos tarp metalų veikiausiai nebuvo (10 pav. A, 11 pav. A). Pavasario sezonu mangano ir geležies oksidacijos-redukcijos zonos sutapo, todėl sąveika tarp jų nėra tikėtina. Galima teigti, kad mangano ir geležies oksidacijos-redukcijos tendencijas paveikė ne sąveika tarp šių metalų, bet kiti aplinkos veiksniai.

### **4.3 Geležies ir mangano dinamikos ir virsmų reikšmė estuarinėse sistemose**

Kuršių marioms, kurios yra eutrofikuota estuarinė sistema, kurioje nuolat pasikartoja melsvabakterių žydėjimai, kurie intensyviausiai vyksta vyksta vasaros metu (Žilius et al., 2014). Žydėjimo metu susidaro didžiuliai kiekiai planktoninės organinės medžiagos, kuri gali nusėsti ant nuosėdų paviršiaus arba būti eksportuojama iš Kuršių marių į Baltijos jūros prekrantę (Rėmeikaitė-Nikienė et al., 2016). Dugno nuosėdose organinės medžiagos skaidymui pirmiausia sunaudojami deguonis ir nitratai, o po jų seka mangano ir geležies oksidų redukcija, sukelianti didesnių problemų – fosfatų atpalaidavimą, kurie būna silpnai adsorbuoti prie geležies oksidų (Kristensen et al., 2003; Žilius et al., 2015). Susiklostant tokioms aplinkybėms nuosėdos gali būti svarbiu fosfatų šaltiniu nes su geležimi asocijuoto fosforo kiekiai Kuršių mariose vertinami  $5 - 6 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Petkuvienė, 2015).

Kuršių mariose pastebimas deguonies ir nitratų kiekio nuosėdose, dėl jų sunaudojimo kaip antrinių elektronų akceptorių organinės medžiagos oksidacijoje ir kituose oksidaciniuose procesuose, sumažėjimas ir organinės medžiagos kiekio padidėjimas vasaros ir pavasario periodu ir jį sekantis fosfatų patekimas į priedugnio vandenį (Žilius et al., 2014) (12 pav.).



**12 pav.** Pagrindinių aplinkos veiksnių, darančių įtaką mangano ir geležies virsmams, sezoniškumas

Šiame tyrime taip pat užfiksuotas deguonies kiekio sumažėjimas vasaros metu bei pavasario metu pradėjęs mažėti nitratų kiekis vandenyje. Todėl tikėtina, kad mangano ir geležies oksidai yra redukuojami. Tai parodo ir šiame tyrime gauti rezultatai – daugiausia ištirpusios geležies ir mangano priedugnyje buvo aptinkama būtent vasaros periodu, šiuo periodu taip pat nustatytos ir teigiamos difuzinės apykaitos reikšmės, kurios rodo, kad redukuota geležies ir mangano patenka į priedugnio vandenį. Nors šiame tyrime nebuvo nagrinėta šių metalų redukcijos poveikis fosforo apykaitai atskirai, tačiau atsižvelgiant į rezultatus tikėtina, kad jie galėjo paveikti ir fosforo apykaitą.

## IŠVADOS

1. Su dalelėmis asocijuotos oksiduotos geležies forma (Fe(III)) buvo išskirta visais sezonais. Didžiausi jų kiekis buvo 0 – 2 cm sluosnyje ir su gyliu kiekis mažėjo. Su dalelėmis asocijuotos redukuotos geležies (Fe(II)) tendencijos buvo priešingos, didžiausios koncentracijos aptinkamos 5 – 10 cm gylyje, tuo tarpu mažiausios - 0 – 0,5 cm gylyje. Su dalelėmis asocijuoto oksiduoto mangano (Mn(IV)) didžiausias kiekis buvo aptinkamas (pavasariį, vasarą, rudenį) 5 – 10 cm gylyje, žiemos metu - 0 – 0,5 cm gylyje, mažiausios koncentracijos aptinkamos (pavasariį, vasarą, rudenį) 0 – 0,5 cm gylyje, žiemos metu - 5 – 10 cm gylyje. Statistiškai reikšmingų skirtumų tarp skirtingų sezonų nėra.
2. Ištirpusio mangano ir geležies mažiausios koncentracijos aptinkamos 0 – 0,5 cm gylyje, didžiausios – 8,5 cm gylyje. Statistiškai reikšmingų skirtumų tarp skirtingų sezonų nėra.
3. Mažiausias ištirpusio mangano ir geležies molekulinės difuzinės apykaitos greitis buvo žiemą, didžiausias – rudenį. Statistiškai reikšmingi skirtumai vertinant geležies difuzinę apykaitą rasti tarp pavasario ir vasaros bei žiemos ir vasaros sezonų. Statistiškai reikšmingi mangano difuzinės apykaitos skirtumai rasti tarp žiemos ir vasaros, pavasario ir žiemos, pavasario ir vasaros sezonų.
4. Intensyviausia bendroji mangano apykaita vyravo vasaros metu, geležies apykaita – žiemos metu. Buvo rasti statistiškai reikšmingi mangano bendrosios apykaitos skirtumai tarp šių sezonų: pavasario ir vasaros, pavasario ir žiemos. Statistiškai reikšmingi geležies bendrosios apykaitos skirtumai buvo rasti tik tarp pavasario ir rudens sezonų.
5. Žiemos metu vyko intensyvesnė mangano ir geležies oksidacija nei redukcija, pavasario sezono metu vyko intensyvesnė mangano ir geležies redukcija nei oksidacija, vasaros sezono metu vyko intensyvesnė geležies ir mangano oksidacija, nei redukcija, rudens sezonu vyko intensyvesnė geležies ir mangano oksidacija nei redukcija.
6. Organinė anglis turėjo statistiškai reikšmingą poveikį su dalelėmis asocijuotai geležiai (Fe (II ir III)) ir ištirpusiam manganui, mangano ir geležies difuzinei apykaitai, geležies bendrajai apykaitai, temperatūra – mangano ir geležies difuzinei apykaitai, deguonis – mangano ir geležies difuzinei apykaitai bei geležies bendrajai apykatai, nitratai – mangano ir geležies bendrajai apykaitai.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Aller R.C. 1994. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: It's role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O<sub>2</sub>, and C<sub>org.</sub> flux of diagenetic reaction balances. *Journal of Marine research*, vol. 52, p. 259-295.
2. Anschutz P., Sundby B., Lefrancois L., Luther III G.W., Mucci A. 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine bioturbated marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 16, p. 2751-2763.
3. Anschutz P., Dedieu K., Desmazes F., Chaillou G. 2005. Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology*, vol. 218, p. 265-279.
4. Balashova V.V., Zavarzin G.A. 1980. Anaerobic reduction of ferric iron by hydrogen bacteria. *Microbiology*, vol. 48, p. 635-639.
5. Berner R.A. 1980. *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press, Princeton.
6. Berner R.A., Westrich J.T. 1985. Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *American Journal of Science*, vol. 285, p. 193-206.
7. Benz M., Brune A., Schink B. Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria. *Archives or Microbiology*, vol. 2, p. 159-165.
8. Blake R.C., Shute E.A., Greenwood M.M., Spencer G.H., Ingledew W.J. 1993. Enzymes of aerobic respiration on iron. *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 11, p. 9-18.
9. Boudreau B.P. 1997. *Diagenetic models and their implication: modeling transport and reactions in aquatic sediments*. Springer, Berlin.
10. Brock T.D., Gustafson J. 1976. Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria. *Applied Environmental Microbiology*, vol., 32, p. 567-571.
11. Broecker W.S., Peng T.H. 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, vol. 26, p. 21-35.
12. Burdige D.J. 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth Science Reviews*, vol. 35, p. 249-284.
13. Cahoon L.B. 1999. The role of benthic microalgae in neritic ecosystems. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review*, vol., p. 37 47-86.
14. Canfield D.E. 1992. Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, p. 619-632.

15. Canfield D.E., Thamdrup B., Kristensen E. Aquatic Geomicrobiology. *Advances in Marine Biology*, vol. 48, p.269-312.
16. Caracao N.F., Cole J.J., Likens G.E. 1989. Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature (London)*, vol., 341, p. 316-318.
17. Dalsgaard T., Nielsen L.P., Brotas V., Viaroli P., Underwood G., Nedwell D., Sundbäck K., Rysgaard S., Miles A., Bartoli M., Dong L., Thornton D.C.O., Otossen L.D.M., Castaldelli G., Risgaard-Petersen N. 2000. Protocol handbook for NICE—Nitrogen Cycling in Estuaries. A project under the EU research programme: Marine Science and Technology (MAST III). Silkeborg, National Environmental Research Institute.
18. Daunys D. 2001. Patterns of the bottom macrofauna variability and its role in the shallow coastal lagoon: summary of doctoral dissertation. Klaipėda.
19. De Vrind J.P.M., Boogerd F.C., De Vrind-De Jong E.W. 1986. Manganese reduction by marine *Bacillus* species. *Journal of Bacteriology*, vol. 167, p. 30-34.
20. Edwards K.J., Bond P.L., Gihring T.M., Banfield J.F. 2000. An archeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage. *Science*, vol. 287, p. 1796-1799.
21. Edwards K.J., Bach W., Rogers D.R. Geomicrobiology of the ocean crust: A role for chemoautotrophic Fe-bacteria. *The Biological Bulletin*, vol. 204, p. 180-185.
22. Ferrarin C., Razinkovas A., Gulbinskas S., Umgieser G. Bliūdžiūtė L. 2008. Hydraulic regime-based zonation scheme of the Curonian Lagoon. *Hydrobiologia*, vol. 611, p. 133–146.
23. Ferro I., Van Nugtern P., Middelburg J.J., Herman P.J.M., Heip C.H.R. 2003. Effect of macrofauna, oxygen exchange and particle reworking on iron and manganese sediment biogeochemistry: a laboratory experiment. *Vie Milieu*, vol. 53. No. 4, p. 211-220.
24. Gasiūnaitė Z.R., Daunys D., Olenin S., Razinkovas A. 2008. The Curonian lagoon. In: Chubarenko, B. (eds), *Transboundary waters and basins in the South-East Baltic*. Terra Baltica: 58-67.
25. Ghosal D., Omelchenko M.V., Gaidamakova E.K., Matrasova V.Y., Venkateswaran A., Kostandarites H.M., Brim H., Makarova K.S., Wackett L.P., Fredrickson J.K., Daly M.J. How radiation kills cells: survival of *Deinococcus radiodurans* and *Shewanella oneidensis* under oxidative stress. *FEMS Microbiology Review*, vol. 29, p. 361-375.
26. Glud R.N. 2008. Oxygen dynamics of marine sediments. *Marine Biology Research*, vol. 4, p. 243-289.

27. Hallbeck L., Stahl F., Pedersen K. 1993. Phylogeny and phenotypic characterisation of the stalk forming and iron-oxidizing bacterium *Gallionella ferruginea*. *Journal of General Microbiology*, vol. 139, p. 1531–1535.
28. Heising S., Schink B. 1998. Phototrophic oxidation of ferrous iron by a *Rhodomicrobium vannielii* strain. *Microbiology*, vol. 144, p. 2263–2269.
29. Heising S., Richter L., Ludwig W., Schink B. 1999. *Chlorobium ferrooxidans* sp. nov., a phototrophic green sulfur bacterium that oxidizes ferrous iron in coculture with a “*Geospirillum*” sp. strain. *Archives of Microbiology*, vol. 172, p. 116–124.
30. Heijs S.K., Azzoni R., Giordani G., Jonkers H.M., Nizzoli D., Viaroli P., Van Gemerden H. Sulfide induced release of phosphate from sediments of coastal lagoons and the possible relation to the disappearance of *Ruppia* sp. *Aquatic Microbial Ecology*, vol. 23, p. 85-95.
31. Hobbie J.E. 2000. *Estuarine Science: A Synthetic Approach to Research and Practice*. Washington, DC, Island Press, p. 1–11.
32. Holtan-Hartwig L., Dorsch P., Bakken L.R. 2002. Low temperature control of soil denitrifying communities: kinetics of N<sub>2</sub>O production and reduction. *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 34, p. 1797-1806.
33. Hulth S., Aller R., Gilbert F. 1999. Coupled anoxic nitrication/manganese reduction in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, p. 49-66.
34. Yoon W.B., Benner R. Denitrification and oxygen consumption in sediments of two south Texas estuaries. *Marine Ecology Progress Series*, vol. 90, p. 157-167.
35. Jorgensen B.B. 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark). *Limnology and Oceanography*, vol., 22, p. 814-832.
36. Kalnejais L.H., Martin W.R., Signell R.P., Bothner M.H. 2007. Role of sediment resuspension in the remobilization of particulate-phase metals from coastal sediments. *Environmental Science and Technology*, vol. 41, No. 7, p. 2282-2288.
37. Kappler A., Newman D.K. 2004. Formation of Fe(III)-minerals by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, p. 1217-1226.
38. Knowles R. 1982. Denitrification. *Microbiological Reviews*, vol. 46, No. 1, p.43-70.
39. Kostka J.E., Luther III G.W. 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, p. 1701-1710.
40. Kristensen E. 2000. Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. *Hydrobiologia*, vol. 426, p. 1-24.

41. Kristiansen K.D., Kristensen E., Jensen M.H. 2002. The influence of water column hypoxia on the behaviour of manganese and iron in sandy coastal marine sediment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 55, p. 645-645.
42. Kristensen E., Kristiansen D.B., Jensen M.H. 2003. temporal behavior of manganese and iron in a sandy coastal sediment exposed to water column anoxia. *Estuaries*, vol. 26, No. 3, p. 690-699.
43. Larson F., Sundbäck K. 2008. Role of microphytobenthos in recovery of functions in a shallow-water sediment system after hypoxic events. *Marine Ecology Progress Series*, vol. 357, p. 1-16.
44. La Rowe D.E., Van Capeellen P. 2011. Degradation of natural organic matter: A thermodynamical analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, p. 2030-2042.
45. Lenzi M., Finioia M.G., Persia E., Comandi S., Gargulio V., Solari D., Gennaro P., Porrello S. 2005. Biogeochemical effects of disturbance in shallow water sediment by macroalgae harvesting boats. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 50, Nr. 5, p. 512-519.
46. Lenzi M. 2010. Resuspension of sediment as a method for managing shallow eutrophic lagoons. *Journal of Ecology and the Natural Environment*, vol. 2, Nr. 11, p. 230-234.
47. Lerman A. 1979. *Geochemical processes: water and sediment environments*. John Wiley & Sons, New York.
48. Lovley D.R., Phillips E.J.P. 1988. Manganese inhibition of microbial iron reduction in anaerobic sediments. *Geomicrobiology Journal*, vol. 6, p. 145–155.
49. Lovley D.R., Baedeker M.J., Lonergan D.J. Cozzarelli I.M., Phillips E.J.P., Siegel D.I. 1989. Oxidation of aromatic contaminants couples to microbial iron reduction. *Nature (London)*, vol. 339, p. 297-299.
50. Lovley D.R., Lonergan D.J. 1990. Anaerobic oxidation of toluene, phenol and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15. *Applied Environmental Microbiology*, vol. 56, p. 1858-1864.
51. Lovley D.R. 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews*, vol. 55, p. 259–287.
52. Lovley D.R. 1993. Dissimilatory metal reduction. *Annual Review of Microbiology*, vol. 47, p. 263-290.
53. Lovley D.R., Holmed D.E., Nevin K.P. 2004. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Advances in Microbial Physiology*, vol. 49, p. 219-286.

54. Luther G.W., Sundby B., Lewis B.L., Brendel P.J., Silverberg N. 1997. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, p. 4043-4052.
55. Middelburg J.J., Levin L.A. 2009. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, vol. 6, p. 1273-1293.
56. Olenina I., Olenin S. 2002. Environmental Problems of the South-Eastern Baltic Coast and the Curonian Lagoon. *Baltic Coastal Ecosystems*, p. 149-156.
57. Petkuvienė J. 2015. Phosphorus pool variations in the curonian lagoon and its implication to eutrophication: doctoral dissertation. Klaipėda, p. 74.
58. Petkuvienė J., Žilius M., Lubienė I., Ruginis T., Giordani G., Razinkovas-Baziukas A., Bartoli M. 2016. Phosphorus cycling in a freshwater estuary impacted by cyanobacterial blooms. *Estuaries and Coasts*, vol. 39, p. 1386–1402.
59. Potter R.M., Rossman G.R. 1979. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, vol. 64, p. 1199-1218.
60. Post J.E. 1999. Manganese oxide minerals crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, p. 3447-3454.
61. Poulton S.W., Raiswell R. 2002. The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal of Science*, vol. 302, p. 774-805.
62. Rawlings D.E., Tributsch H., Hansford G.S. Reasons why *Leptospirillum* – like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology-UK*, vol. 145, p. 5-13.
63. Reimers C.E., Jahnke R.A., McCorkle D.C. 1992. Carbon fluxes and burial rates over the continental slope and rise of central California with implications for the global carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 6, p. 199-224.
64. Rėmeikatė-Nikienė N., Lujanienė G., Malejevas V., Barisevičiūtė R., Žilius M., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A. 2016. Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. *Journal of Marine Systems*, vol. 157, p. 75-81.
65. Rozan T.F., Taillefert M., Trouwborst R.E., Glazer B.T., Ma S.F., Herszage J., Valdes L.M., Price K.S., Luther G.W. 2005. Iron-sulphur cycling in the sediments of a shallow coastal

- bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. *Limnology and Oceanography*, vol. 47, p. 1346-1354.
66. Saulnier I., Mucci A. 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments, Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, vol. 15, p. 191-210.
  67. Schwertmann U., Fitzpatrick R.W. 1992. Iron Minerals in Surface Environments. *Catena Supplement*, vol. 21, p. 7-30.
  68. Straub K.L., Schonhuber W.A., Buchholz-Cleven B.E.E., Schink B. 2004. Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling. *Geomicrobiology Journal*, vol. 21, p. 371-378.
  69. Stumm W., Morgan J.J. 1996. *Aquatic chemistry chemical: equilibria and rates in natural waters*. New York, John Wiley and Sons, p. 1003.
  70. Sundbäck K., Enoksson V., Granéli W., Pettersson K. 1991. Influence of sublittoral microphytobenthos on the oxygen and nutrient flux between sediment and water: a laboratory continuous-flow study. *Marine Ecology Progress Series*, vol. 74, p. 263–279.
  71. Taillefert M., Bono A.B., Luther III G.W. 2000. Reactivity of freshly formed Fe(III) in synthetic solutions and (pore)waters: voltammetric evidence of an aging process. *Environmental and Science Technology*, vol. 34, p. 2169-2177.
  72. Tebo B.M., Bargar J.M., Clement B.G., Dick G.J., Murray K.J., Parker D., Verity R., Webb S.M. 2004. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 32, p. 287-328.
  73. Tebo B.M., Johnson H.A., McCarthy J.K., Templeton A.S. 2005. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. *Trends in Microbiology*, vol. 13, p. 421-428.
  74. Thamdrup B., Fossing H., Jørgensen B.B. 1994a. Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment (Aarhus bay, Denmark). *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 58, p. 5115–5129.
  75. Thamdrup B. 2000. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. *Advances in Microbial Ecology*, vol. 16, p. 41–84.
  76. Thouvenot-Korppoo M., Karvonen T., Järvelä J. 2010. Modelling phosphorus exchange at the sediment water interface of a brackish water bay. XVIII International Conference on Water Resources.
  77. Tortell P.D., Maldonado M.T., Granger J., Price N.M. 1999. Marine bacteria and biogeochemical cycling of iron in the ocean. *Comptes Rendus GeoScience*, vol. 334, p. 3-11.

78. Umgiesser G., Zemlys P., Erturk E., Razinkovas-Baziukas A., Mėžinė J., Ferrarin C. 2016. Seasonal renewal time variability in the Curonian Lagoon caused by atmospheric and hydrographical forcing. *Ocean Science*, vol. 12, p. 391-402.
79. Underwood G.J.C., Kromkamp J. 1999. Primary production by phytoplankton and microphytobenthos in estuaries. *Advances in Ecology Research*, vol. 29, p. 93–153.
80. VanVeen W.L., Mulder E.G., Deinema M.H. 1978. *Sphaerotilus-Leptothrix* group of bacteria. *Microbiological Reviews*, vol. 42, p. 329-356.
81. Vandieken V., Musmann M., Nieman H., Jorgensen B.B. 2006. *Desulfuromonas svalbardensis* sp nov and *Desulfuromusa ferrireducens* sp nov., psychrophilic, Fe(III)-reducing bacteria isolated from Arctic sediments, Svalbard. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, vol. 56, p. 1133-1139.
82. Webb S.M., Tebo B.M., Bargat J.R. 2005. Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine *Bacillus* sp strain SG-1. *American Mineralogist*, vol. 90, p. 1342-1357.
83. Žilius M. 2011. Oxygen and nutrient exchange at the sediment-water interface in the eutrophic boreal lagoon: doctoral dissertation. *Klaipėda*, p. 34-35.
84. Žilius M., Bartoli M., Daunys D., Pilkaitytė R., Razinkovas A. 2012. Patterns of benthic oxygen uptake in a hypertrophic lagoon: spatial variability and controlling factors. *Hydrobiologia*, vol. 699, p. 85-98.
85. Žilius M., Bartoli M., Bresciani M., Kataržytė M., Ruginis T., Petkuvienė J., Lubienė I., Giardino C., Bukaveckas P.A., deWit R., Razinkovas – Baziukas A. 2014. Feedback mechanisms between cyanobacterial blooms, transient hypoxia, and benthic phosphorus regeneration in shallow coastal environments. *Estuaries and Coasts*, vol. 37, p. 680-694.
86. Žilius M., Giordani G., Petkuvienė J., Lubienė I., Ruginis T., Bartoli M. 2015. Phosphorus mobility under short-term anoxic conditions in two shallow eutrophic coastal systems (Curonian and Sacca di Goro lagoons). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 164, p. 134-146.