

Role of ferro-bacteria in the migration of iron and manganese compounds in the Lithuanian groundwater

Jonas Diliūnas,

Arūnas Jurevičius,

Mykolas Kaminskas,

Danutė Karvelienė,

Valė Usonienė

Diliūnas J., Jurevičius A., Kaminskas M., Karvelienė D., Usonienė V. Role of ferro-bacteria in the migration iron and manganese compounds of in the Lithuanian groundwater. *Geologija*. Vilnius. 2007. No. 60. P. 58–62. ISSN 1392-110X

In the majority of cases, the concentrations of iron and manganese in the groundwater used in the Lithuanian water supply system exceed the sanitary norms. The migration forms of these metals in the groundwater mostly depend on the activity of bacteria oxidizing iron and manganese. The development and quantitative relations of ferro-bacteria depend on the degree of the isolation of aquifers predetermining the thermodynamic and hydrogeochemical environment. Optimal conditions for the development of ferro-bacteria and oxidation potential of dominant genera in typical hydrodynamic structures of the Lithuania groundwater were determined.

Key words: groundwater, ferro-bacteria, aquifers, water supply, hydrogeochemical, hydrodynamic structures

Received 7 August 2007, accepted 20 September 2007

Jonas Diliūnas, Arūnas Jurevičius, Mykolas Kaminskas, Danutė Karvelienė, Valė Usonienė. Institute of Geology and Geography, T. Ševčenkos 3, LT-03223 Vilnius, Lithuania. E-mail: diliunas@geo.lt

INTRODUCTION

Under certain conditions, the development of ferro-bacteria may become the decisive factor for the qualitative changes of groundwater and the operation of water supply systems. Therefore, the knowledge about their composition and activity in different hydrogeochemical environments is of practical importance when using groundwater (De Vrind et al., 1992; Corstiens et al., 1992; Ehrlich, 1964; Wolf, 1964).

Ferro-bacteria in fresh groundwater (up to 1 g of dissolved salts per litre) have been investigated at the Institute of Geology and Geography for almost three decades (Дилюнас et al., 1990). The collected research data (400 analyses) allow characterising the species composition of ferro-bacteria, their concentrations and the conditions of vital activities in the aquifers used as the sources of groundwater for urban water supply systems.

METHODS

The groundwater samples used for determining ferro-bacteria were pumped out from wells, stored in sterile vessels and fixed in 40% formalin. At the same time, samples for chemical analysis were taken. The ferro-bacteria were analysed by Rasumov's membranous filter method applying specific dyeing (Кузнецов et al., 1989). The ferro-bacteria were defined according to their morphological features: form and size of the cells, capsules and membranes and colonial structure.

The evaluation of functioning conditions and oxidizing activity of the microorganisms was based on their quantitative links

with the oxidized forms of metals, chemical indices of the water and thermodynamic indices of the environment.

RESULTS

The oxidation of the migration forms of iron and manganese and the formation of oxides in the cell surface of various microorganisms are widespread phenomena. Oxidation capacity is characteristic not only of "classical" ferro-bacteria (*Leptothrix*, *Gallionella*, *Metallogenium* and *Siderocapsa*), but also of some species of algae and microscopic fungi. Microorganisms have one common property – they accumulate oxidised iron or manganese on the cell surface and in the capsules or membranes. Accumulations of the oxides of the mentioned metals sometimes by tens of times exceed the cell weight. They occur as a result of the interaction of bivalent iron with metabolic products concentrated in the bacteria capsule or membrane (Горленко et al., 1977).

According to the character of the impact of iron and manganese oxidation on the metabolic processes, ferro-bacteria can be classified into two groups: I – acidophilic, using Fe(II) as the source of energy and II – microorganisms oxidising iron in a neutral or slightly alkaline environment. The latter are dominant in the Lithuanian fresh groundwater aquifers. Ferro-bacteria are present in the water of all aquifers. Their species composition and concentrations are predetermined by a complex of hydrogeodynamic, physical-chemical and biological conditions. According to the formation patterns of iron and manganese and their concentrations in the groundwater, aquifers can be classi-

fied into two main types: the open ones that are in a direct contact with the atmosphere and the closed ones that are isolated by impermeable clayey layers. Under certain hydrogeological conditions, there exists an intermediate semi-closed hydrogeodynamic type of aquifers. The groundwater of each hydrogeodynamic type has a specific chemical composition, gas and organic material regime, complex of ferro-bacteria and their concentrations. Microorganisms of *Leptothrix* genus are dominant in the water of the open aquifers, and *Siderocapsa* genus dominates in the water of the closed ones. The concentration of autotrophic microorganisms of *Gallionella* genus are smaller in all types of groundwater (Table).

Optimal development conditions for ferro-bacteria were determined within a definite range of thermodynamic and hydrochemical indices: temperature (8–12) °C, pH (7.0–7.5), Eh (125–200) mV, rH (19–22) [$rH = (Eh / 29) + 2pH$], water mineralization (300–600) mg/l, hardness 5–7 mg-eq/l (Figure). Organic material, concentrations of iron and manganese and dissolved gases (O₂, CO₂, H₂S) produce a complex impact on ferro-bacteria development. The first two factors facilitate the development of the ferro-bacteria (*Leptothrix* and *Siderocapsa*), whereas excessive concentrations of the dissolved gases (CO₂ > 100, H₂S > 0.3 mg/l) inhibit it. The highest concentrations of ferro-bacteria occur in the aquifers with the residual concentration of oxygen not exceeding 0.5–1.0 mg/l.

In comparatively good aerated open aquifers, the processes of biological oxidation of iron are short-lasting. The products of oxidation of iron hydroxides are adsorbed in the rock surface. The concentration of bacteria considerably reduces and stabilizes. Microorganisms of *Leptothrix* and *Siderocapsa* genera survive because their oxidation processes require stronger catalysts than natural. The concentration of ferro-bacteria in the groundwater of hydrodynamic type under consideration is almost independent of the iron concentrations except the one in the groundwater with high content of iron in organic compounds. In the latter case, the concentration of ferro-bacteria is

in good correlation with manganese concentration, yet it produces no decisive impact on the oxidation (and concentration) due to deficiency of oxygen, which is intensively used for the oxidation of organics.

In the closed hydrogeodynamic structures, the concentration of ferro-bacteria (*Siderocapsa* is dominant) largely depends on the iron concentration in the groundwater: it increases almost exponentially with an increasing ratio Fe(III)/Fe_{total}, i. e. with an increase in the oxidized iron (Figure). Microorganisms of *Siderocapsa* genus are the most susceptible oxidizers of iron. The products of their activity primarily precipitate or are sorbed on the rock surface. In the aquifers of this hydrogeodynamic type, the processes of biological oxidation are prevailing, whereas ferro-bacteria are the main regulators of the migration forms and concentration of iron in the groundwater.

CONCLUSIONS

The composition of ferro-bacteria and their developmental and quantitative relations depend on the environmental factors of the aquifers. The most important among them is the degree of the isolation by impermeable rocks. It predetermines the thermal and gas regime and the concentrations of organic material, mineral salts, iron and manganese in the groundwater. In the isolated aquifers, biological iron oxidation processes by microorganisms of *Siderocapsa* genus prevail. In the open aquifers, ferro-bacteria of a lower oxidation potential of *Leptothrix* and *Gallionella* genera are dominant. The role of ferro-bacteria in the groundwater quality formation may be both positive and negative: they may facilitate water cleaning, yet the produced biomass contributes to a stoppage of water supply pipes and filters in the water extraction equipment. The possibilities of making use of physiological properties of ferro-bacteria in geotechnological water quality improvement processes is the object of further investigations.

Table. Main indices of the environment of ferro-bacteria development
Lentelė. Svarbiausi gelžbakterijų vystymosi aplinkos rodikliai

Hydrodynamic structures	Genetic types of aquifers	% from amount ferro-bacteria			Typical concentrations of ferro-bacteria, cells/l;	Dominant iron and manganese concentrations		
		Leptothrix	Gallionella	Siderocapsa		Fe _{total} , mg/l	Fe(II), % from total	Mn _{total} , mg/l
Open	Glaciofluvial and alluvial sediments	>(20÷25)	>20	<10	103–104	0.1–0.3	85–90	0.05÷0.35
	Marine sediments	>(20÷50)	<20	>30	106–107	1.5–4.0	70–72	0.1÷0.2
Semi-closed	Quaternary glacial formations	>(20÷25)	>20	>30	104–105	0.5–1.0	80–90	<0.1
Closed	Quaternary glacial formations	<10	<10	>(50÷80)	5 105–5 106	1.5–3.5	80–88	0.1÷0.2
	Pre-Quaternary carbonaceous formations	<(5÷10)	<(10÷15)	>(60÷70)	(1–5) 106	0.7–1.2	83–87	<0.05
	Pre-Quaternary terrigenous sediments.	<(10÷15)	>(10÷15)	>(40÷50)	5 105–106	1.5–3.5	75–85	0.0÷0.15

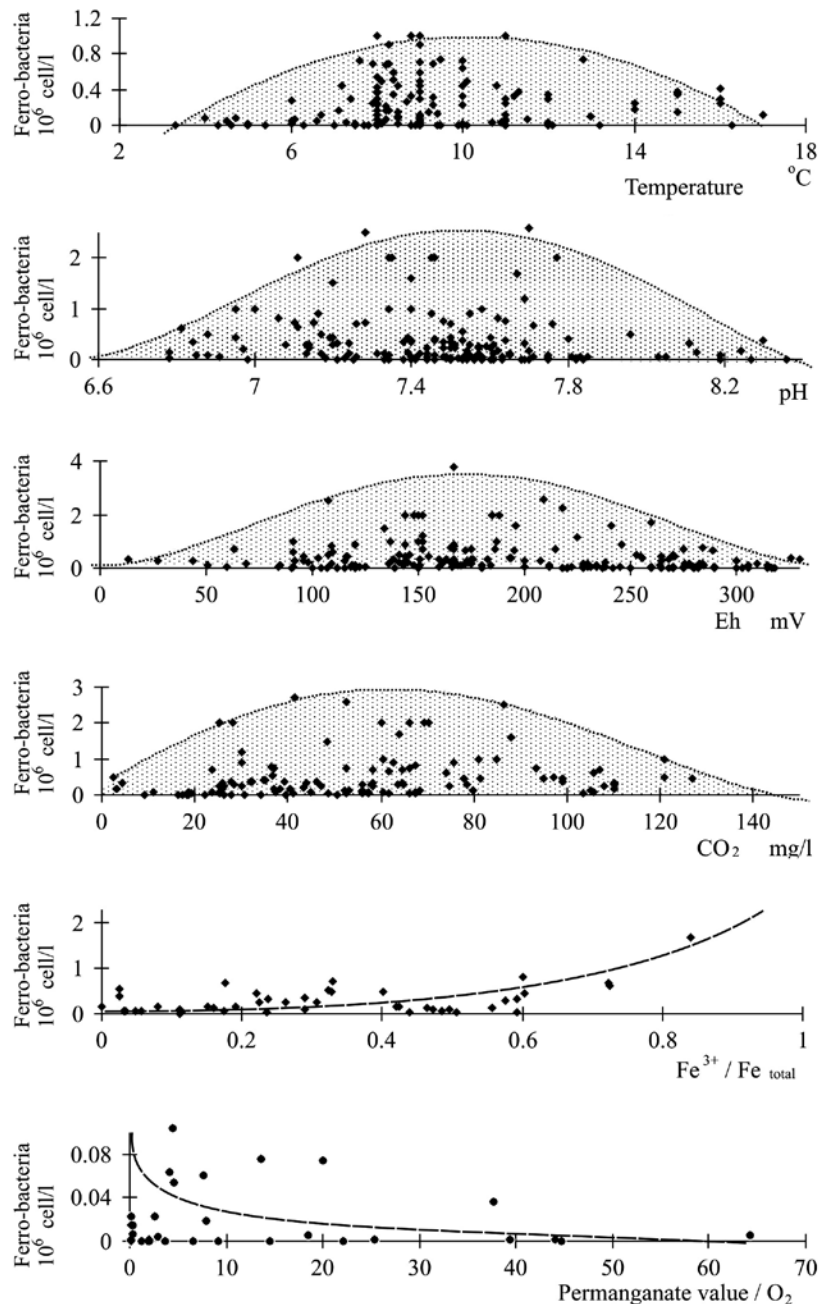


Figure. Links between ferro-bacteria and thermodynamic and hydrogeochemical indices of the environment

Pav. Gelžbakterijų ir aplinkos termodinaminė bei hidrogeocheminių rodiklių ryšiai

References

1. De Vrind J. P. M., Westbroek P., De Vrind-De Jong, Feb. 1992. Enzymatic iron oxidation by *Leptothrix discophora*: identification of an iron-oxidizing protein. *Applied and Environmental Microbiology*. 450–454.
2. Corstiens P. L., De Vrind J. P. M., Westbroek P., De Vrind-De Jong, Feb. 1992. Enzymatic iron oxidation by *Leptothrix discophora*: identification of an iron-oxidizing protein. *Applied and Environmental Microbiology*. 450–454.
3. Henry Lutz Ehrlich. 2002. Geomicrobiology. Second edition. Revised and expanded. New York and Basel: Marcel Dekur, Inc. 808 p.
4. Wolf R. S. 1964. Iron and manganese bacteria. Principles and applications in aquatic microbiology. *Proceedings of Rudolfs Research Conference Rutgers – The State University New Brunswick, New Jersey*. New York. London. Sydney: Johan Wiley and Sons, Inc. 83–97.
5. Дилунас И., Юрвичюс А., Усонене В. 1990. Гидрохимические и биологические условия каптажа подземных вод в прибрежных зонах Литовской ССР. *Сантехника и гидравлика. Труды высших школ Литовской ССР*. 17. 33–36.
6. Горленко В. М., Дубинина Г. А., Кузнецов С. И. 1977. Экология водных микроорганизмов. Москва: Наука. 261 с.
7. Кузнецов С. И., Дубинина Г. А. 1989. Методы изучения водных микроорганизмов. Москва. 250 с.

Jonas Diliūnas, Arūnas Jurevičius, Mykolas Kaminskas, Danutė Karvelienė, Valė Usonienė

GELŽBAKTERĖS LIETUVOS POŽEMINIAME VANDENYJE IR JŲ VAIDMUO GELEŽIES BEI MANGANO JUNGINIŲ MIGRACIJAI

Santrauka

Geležies ir mangano kiekis požeminiame vandenyje, kurį naudoja Lietuvos vandentiekiai, dažniausiai viršija higienos normas. Šių metalų migravimo formos požeminiame vandenyje ženkliai priklauso nuo geležį ir manganą oksiduojančių bakterijų veiklos. Gelžbakterės Lietuvos teritorijos gėlame požeminiame vandenyje (iki 1 g/l ištirpusių druskų) Geologijos ir geografijos institute tiriamos beveik tris dešimtmečius (Дилюнас и др., 1990). Sukaupti tyrimų duomenys – apie 400 analizių – leidžia charakterizuoti gelžbakterių rūšinę sudėtį, koncentracijas bei gyvybinės veiklos sąlygas vandeninguosiuose sluoksniuose, iš kurių imamas požeminis vanduo miestų centralizuotiems vandentiekiams. Gelžbakterės buvo analizuotos Razumovo membraninių filtrų metodu pritaikius specifinį dažymą (Кузнецов и др., 1989).

Geležies ir mangano migracinių formų oksidacija bei oksidų susidarymas įvairių mikroorganizmų ląstelių paviršiuje – plačiai paplitęs reiškinys. Be „klasikinių“ gelžbakterių – *Leptothrix*, *Gallionella*, *Metallogenium*, *Siderocapsa*, šias savybes turi kai kurių dumblių ir mikroskopinių grybų rūšys. Mikroorganizmai turi bendrą savybę – kaupti oksiduotą geležį arba manganą ląstelių paviršiuje, kapsulėse arba apvalkalėliuose. Šių metalų oksidų sankaupos kartais dešimtis kartų viršija ląstelių svorį. Medžiagų kaupimą lemia oksiduotos divalentės geležies sąveika su susikaupusiais bakterijos kapsulėje arba apvalkalėlyje medžiagų apykaitos produktais (Corstiens ir kt., 1992; Gorlenko ir kt., 1977). Pagal geležies ir mangano oksidacijos pobūdį, turinį įtakos organizmo medžiagų apykaitai, gelžbakterės sudaro dvi skirtingas grupes: I – acidofilines, naudojančias Fe(II) kaip energijos šaltinį, II – mikroorganizmus, oksiduojančius geležį neutralioje arba silpnai šarminėje aplinkoje. Pastarieji vyrauja Lietuvos gėlo požeminio vandens sluoksniuose. Gelžbakterės aptinkamos visų vandeningųjų sluoksnių vandenyje. Jų rūšinę sudėtį ir koncentracijas lemia hidrogeodinaminių, fizikinių-cheminių ir biologinių sąlygų kompleksas.

Pagal geležies ir mangano formavimosi ypatumus bei jų koncentracijas gėlame požeminiame vandenyje vandeninguosius sluoksnius galima suskirstyti į tris svarbiausius tipus: atvirus – tiesiogiai kontaktuojančius su atmosfera, uždarus – izoliuotus molingais vandensparos sluoksniais, ir tarpinius, skiriamus tam tikromis hidrogeologinėmis sąlygomis, – pusiau atvirus vandeningųjų sluoksnių hidrogeodinaminius tipus. Kiekvieno hidrogeodinaminio tipo požeminiame vandeniui būdinga savita cheminė sudėtis, dujų, organinės medžiagos režimas ir gelžbakterių kompleksas bei jų kiekis. Atvirų sluoksnių požeminiame vandenyje vyrauja *Leptothrix* genties mikroorganizmai, uždarų – *Siderocapsa*; autotrofinių *Gallionella* genties mikroorganizmų visų sluoksnių vandenyje būna mažiau (lentelė).

Gerai aeruotuose atviro tipo vandeninguosiuose sluoksniuose geležies biologinio oksidavimo procesai greitai pasibaigia. Gelžbakterių oksidacinės veiklos produktai – geležies hidroksidai – adsorbuojami uolienu paviršiuje, bakterijų kiekis labai sumažėja ir stabilizuojasi. Išlieka *Leptothrix* ir *Gallionella* genčių mikroorganizmai, kurių oksidaciniams procesams reikia už gamtinius stipresnių katalizatorių. Aptariamo hidrogeodinaminio tipo vandeninguosiuose sluoksniuose gelžbakterių kiekis beveik nepriklauso nuo geležies koncentracijų, išskyrus grūntinį vandenį, kuriame būna daug organinių geležies jungi-

nių. Čia gelžbakterių kiekis gerai koreliuojasi su mangano koncentracijomis požeminiame vandenyje, tačiau oksidiniui (ir koncentracijoms) esminės reikšmės neturi dėl deguonies stygiaus, kuris intensyviau eikvojamas organikai oksidinti.

Uždaro hidrogeodinaminio tipo struktūrose gelžbakterių kiekis (vyrauja *Siderocapsa*) labai priklauso nuo geležies koncentracijų požeminiame vandenyje: auga pagal laipsninei artimą priklausomybę didėjant Fe(III) ir $Fe_{bend.}$ santykiui, t. y. oksiduotai geležiai (pav.). Taigi *Siderocapsa* genties mikroorganizmai imliausi geležies oksidintojai, jų veiklos produktai pirmiausiai nusėda ar sorbuojami uolienu paviršiuje. Šio tipo vandeninguosiuose sluoksniuose vyrauja biologinio oksidavimo procesai, o gelžbakterės yra svarbiausios geležies migracinių formų ir koncentracijos požeminiame vandenyje reguliuotojos.

Optimaliausias gelžbakterių vystymosi sąlygas tirtame požeminiame vandenyje apibrėžia termodinaminių ir hidrocheminių rodiklių diapazonas: temperatūra 8–12 °C, pH 7,0–7,5, Eh 125–200 mV, rH 19–22 [$rH = (Eh / 29) + 2pH$], vandens mineralizacija 300–600 mg/l, kietumas 5–7 mg-ekv/l (pav). Organinė medžiaga, geležies ir mangano kiekis bei ištirpusios dujos (O₂, CO₂, H₂S) kompleksiskai veikia gelžbakterių vystymąsi: pirmieji du veiksniai jį skatina (*Leptothrix*, *Siderocapsa*), tačiau pernelyg didelės dujų, ištirpusių vandenyje, koncentracijos – CO₂ > 100, H₂S > 0,3 mg/l – stabdo. Didžiausi gelžbakterių kiekiai aptinkami vandeninguosiuose sluoksniuose, kuriuose liekaninė deguonies koncentracija neviršija 0,5–1,0 mg/l.

Gelžbakterių vystymuisi ir kiekybiniais santykiams didelę reikšmę turi vandeningųjų sluoksnių izoliuotumas, kuris formuoja termodinaminę ir hidrogeocheminę aplinką. Uždaro tipo vandeninguosiuose sluoksniuose vyrauja biologiniai geležies oksidavimo procesai, kuriuos daugiausia lemia *Siderocapsa genties* mikroorganizmai. Gelžbakterių reikšmė požeminio vandens kokybei, gavybai ir paskirstymui dvejopa: jos mažina geležies koncentracijas požeminiame vandenyje, tačiau oksidacijos procese susidarantys geležies hidroksidai užkemsą gręžtinių šulinių filtrus ir vandentiekio vamzdžius.

Ионас Дилюнас, Арунас Юрвичюс, Миколас Каминскас, Дануте Карвелене, Вале Усонене

ЖЕЛЕЗОБАКТЕРИИ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ЛИТВЫ И ИХ РОЛЬ В МИГРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Резюме

В Литве в подземной воде, используемой для водоснабжения, количества железа и марганца обычно превышают гигиенические нормы. Важная роль в формировании концентраций этих элементов принадлежит железобактериям. Жизнедеятельность железобактерий в пресной подземной воде (минерализация до 1 г/л) на территории Литвы изучалась в Институте геологии и географии. Имеющиеся данные (порядка 400 анализов) представляют возможность охарактеризовать видовой состав, концентрацию и условия жизнедеятельности в водоносных слоях. Определение железобактерий производилось по методу Разумова на мембранных специально окрашенных фильтрах (Кузнецов и др., 1989).

Железобактерии делятся на две группы, учитывая характер окисления железа и марганца и значение этого процесса в обмене веществ микроорганизма: I группа – ацидофильные, которым Fe²⁺ является источником энергии, II группа окисляет железо в нейтральной или в слабо щелочной среде. Именно последние преобладают в подземных водах Литвы и обнаруживаются в воде всех

водоносных горизонтов. Их видовой состав и концентрацию обуславливает комплекс гидрогеодинамических, физико-химических и биологических условий. Развитие и количественные соотношения железобактерий зависят от изоляций водоносных горизонтов от поверхности земли, так как этот фактор определяет термодинамику и физико-химические условия окружающей среды.

Водоносные горизонты, учитывая особенности формирования и концентрацию железа и марганца в подземной пресной воде, подразделяются на три типа: открытые, которые контактируют с атмосферой, закрытые – изолированные водоупорными слоями, иногда, в особенных гидрогеологических условиях, выделяется промежуточный полуоткрытый гидрогеодинамический тип водоносных слоев. Подземная вода каждого типа имеет своеобразный химический состав, режим газа, органического вещества и комплекс железобактерий.

В подземной воде открытых слоев преобладают микроорганизмы рода *Leptothrix*, в закрытых – *Siderocapsa*. Аэротрофных железобактерий рода *Gallionella* в воде всех слоев обнаруживаются меньшие количества (таблица). Процессы биологического окисления железа в хорошо аэрированных водоносных горизонтах открытого типа быстро заканчиваются. Гидроокисы железа – продукты окислительной деятельности железобактерий адсорбируются на поверхности пород, число бактерий уменьшается и стабилизируется. Остаются микроорганизмы родов *Leptothrix*, *Gallionella*, владеющие меньшим окислительным потенциалом. Для окислительных процессов этих микроорганизмов требуются катализаторы, эффективнее природных. В водоносных горизонтах открытого типа количество железобактерий почти не зависит от концентраций железа за исключением грунтовых вод, в которых много железа, связанного в органические соединения. В данном случае число железобактерий хорошо коррелирует с концентрациями марганца в подземной воде, но в окислительном процессе не имеет значительного влияния из-за недостатка кислорода, который интенсивно участвует в окислительном процессе органики.

В гидрогеодинамических структурах закрытого типа количество железобактерий (преобладает род *Siderocapsa*) ярко зависит от концентраций железа в подземной воде (рис.). Именно

микроорганизмы рода *Siderocapsa* являются наиболее восприимчивыми окислителями железа, а продукты их деятельности оседают или сорбируются на поверхности пород в первую очередь. В водоносных горизонтах закрытого типа преобладают процессы биологического окисления, а железобактерии являются главными агентами регулирования концентраций и миграционных форм железа.

Оптимальные условия жизнедеятельности железобактерий в исследуемой подземной воде установлены в определенном диапазоне термодинамических и гидрохимических показателей: температура (8–12) °С, pH (7,0–7,5), Eh (125–200) мВ, rH (19–22) ($rH = (Eh / 29) + 2 pH$), минерализация воды (300–600) мг/л, жесткость 5–7 мг-экв/л (рис.). Органическое вещество, количество железа, марганца и растворенные газы (O_2 , CO_2 , H_2S) влияют на жизнедеятельность железобактерий комплексно. Большинство этих показателей благоприятствуют развитию железобактерий (*Leptothrix*, *Siderocapsa*), но слишком высокие концентрации растворенного газа ($CO_2 > 100$, $H_2S > 0,3$ мг/л) являются ингибиторами, т. е. подавляют развитие микроорганизмов. Наибольшие количества железобактерий обнаруживаются в водоносных горизонтах, в которых остаточная концентрация кислорода в воде не превышает 0,5–1,0 мг/л.

Качественное состояние, развитие, жизнедеятельность и качественные отношения железобактерий зависят от окружающей среды в водоносных горизонтах, главное – изолированность водоносных пластов водоупорными породами, что обуславливает термический и газовый режим, а также концентрации органических веществ минеральных солей, железа и марганца. В изолированных водоносных горизонтах преобладают биологические процессы окисления железа, которые в основном зависят от микроорганизмов рода *Siderocapsa*.

Влияние железобактерий на формирование качества подземной воды, ее добычу и распределение двояко: позитивное и негативное. Они способствуют обезжелезованию воды, однако во время процесса образовавшаяся биомасса засоряет фильтры и водопродовные трубы.