

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

А. В. Платонов

Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН

Введение

Естественные концентрации железа и марганца в водах Карелии весьма высоки и приближают эти элементы к макрокомпонентам природных вод. Растворимость соединений железа марганца в воде зависит в том числе от степени их окисления. Железо марганец низких степеней окисления хорошо растворимы. Их окисление сопровождается образованием взвешенных форм с постепенным осаждением и уменьшением общей концентрации металла в воде (Линник, Набиванец, 1986).

Для изучения устойчивости растворенных форм железа и марганца при различных условиях водной среды проводили лабораторные эксперименты. Целью моделирования было примерно воспроизвести условия «отстаивания» природных вод с исходно высоким содержанием железа и марганца (например, при впадении притоков в озеро).

Материалы и методы

Изучение кинетики осаждения железа и марганца в воде проводили на модельных растворах, приготовленных на основе воды из 9 природных водоемов и водотоков Суоярвского, Пряжинского, Прионежского и Медвежьегорского районов Республики Карелия (табл. 1). Выбор водных объектов для эксперимента преследовал цель изучить поведение железа и марганца в воде различных гидрохимических классов. Данные водные объекты охватывают широкий диапазон по цветности (от олигогумусных до полигумусных) и по рН (от слабощелочных до слабокислых).

Таблица 1

Характеристика образцов природной воды до внесения солей металлов

Название объекта	рН	H ₂ CO ₃ ⁻ мг /л	Mn общ, мг/л	Fe общ, мг/л	ПО мгО/л	Цветность. град
оз Сямозеро	6.64	9.16	0.01	0.14	8.17	53.1
протока Вуонтеленьярви	4.99	0.00	0.04	1.17	32.70	402
р. Суоёки	5.96	2.89	0.03	1.35	20.13	242
оз. Лижменское	6.15	2.53	0.02	0.89	4.66	22.47
исток из оз. Кончезеро	7.48	47.3	0.01	0.86	3.63	16.4
р. Шуя	6.57	12.29	0.03	1.21	44.50	343
р. Черная	6.86	32.3	0.04	1.23	20.37	206

Вода из указанных водоемов была помещена в полиэтиленовые сосуды. Далее в каждый сосуд были внесены соли марганца (MnSO₄) и железа (FeSO₄) из расчета 1 мг металла на 1 л воды. Фактически, как показали измерения, в пробы было внесено по 0.85 мг марганца (II) и 1.12 мг/л железа (II) на л воды.

Полученные растворы инкубировали в термостате при температуре 20°C. Отбор проб воды из сосудов (объемом 50 мл) производился с определенными интервалами (на 1-й, 3-й, 6-й, 12-й, 16-й, 22-й, 29-й и 41-й дни). Отобранную воду фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 0.45 мкм и определяли в фильтрате концентрацию растворенного марганца или железа.

Уменьшение концентрации растворенного металла рассматривали как меру его осаждения и использовали для построения кинетических кривых.

Результаты и обсуждение

Процесс осаждения растворенного марганца включал фазы медленного («лаг-фаза») и быстрого изменения его концентрации. Для определения порядка реакции и кинетических характеристик были построены зависимости $\ln(C_0/C)$ от времени (в сутках), причем в качестве C₀ брали (эмпирически) концентрацию марганца, после которой наблюдалось ее резкое снижение, то есть изучали вторую

фазу процесса. Графики зависимости в выбранной области описываются линейной зависимостью (рис. 1), что подтверждается результатами дисперсионного анализа. Таким образом, «быстрая» стадия осаждения марганца протекала в соответствии с кинетическим уравнением 1-го порядка.

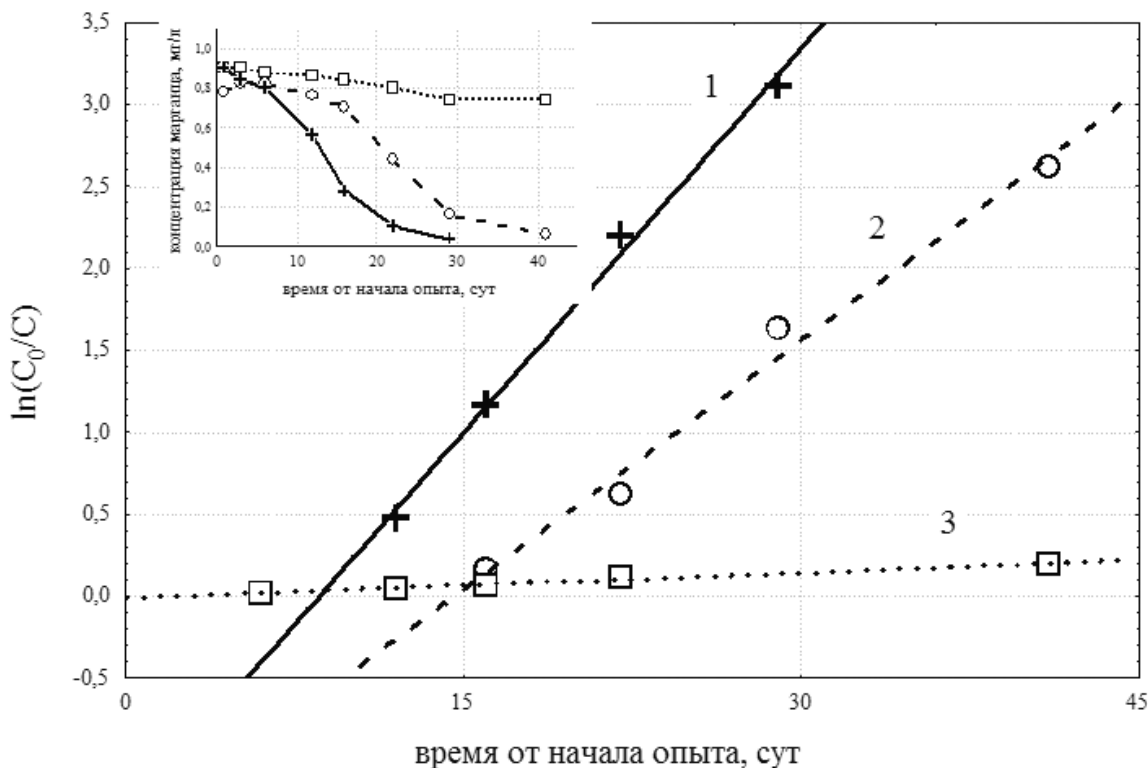


Рис. 1. Осаждение марганца в трех модельных растворах на основе природной воды с различной цветностью (1 – 340 градусов, 2 – 240 градусов, 3 – 16 градусов Pt-Co шкалы)

Были определены константы скорости осаждения марганца в данном опыте (табл. 2). Они составили от 0.001 сут^{-1} до 0.220 сут^{-1} . Таким образом, окисление марганца в природной воде происходит весьма медленно.

Из полученных констант скоростей было вычислено время полупревращения $t_{1/2}$ растворенного марганца для данных проб (см. табл. 1). Как известно, $4t_{1/2}$ соответствует времени почти полного (94%) превращения вещества. Вычисленное нами время полного осаждения марганца для тех проб, для которых полное осаждение наблюдалось, совпадает с практически полученным (с учетом лаг-фазы).

Так как скорость осаждения марганца в различных пробах различна, стоит вопрос о выяснении факторов, влияющих на нее. Прежде всего для выявления соответствующей зависимости необходима мера скорости осаждения марганца. Вычисленные нами константы скорости не вполне подходят для этого, так как учитывают только пологую часть кинетической кривой и не учитывают область «плато». Поступили следующим образом: через кинетические кривые методом наименьших квадратов провели прямые и вычислили тангенс угла наклона этих прямых к оси абсцисс (табл. 2). Это так называемый способ тангенсов, особенно применимый к реакциям с индукционным периодом (Основы аналитической химии, 1999). Корреляционный анализ не связывает наклон однозначно с каким-либо показателем химического состава. Наиболее высокие коэффициенты корреляции тангенса наклона с цветностью и со щелочностью воды.

Следовательно, можно предположить, что в наибольшей степени влияют на скорость осаждения марганца цветность и щелочность воды (в данном случае выражаемая через концентрацию гидрокарбонатов). Наибольшая скорость выпадения марганца наблюдалась в водах с наибольшей цветностью и щелочностью. Вероятный механизм явления – осаждение окрашенного органического веществ-

ва (гумусовых веществ) в процессе опыта и адсорбция MnO_2 на поверхности оседающих частиц. Поверхность органической взвеси с адсорбированным MnO_2 может служить катализатором дальнейшего окисления. Влияние щелочности состоит в ускорении как оседания органического вещества, так и окисления марганца. Как известно, последнее протекает быстрее при повышении pH среды.

Таблица 2

Характеристики скорости осаждения марганца

Водоем	$K, \text{сут}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{сут.}$	Лag-период, сут.	tg наклона
оз. Сямозеро	0.190	4	16	0.022
Протока Вуонтеленьярви	0.040	17	1	0.010
р. Суоёки	0.100	7	12	0.021
оз. Лижменское	0.010	69	6	0.008
оз. Кончезеро	0.005	139	1	0.005
р. Шуя	0.160	6	3	0.057
р. Черная	0.220	3	0	0.034

После завершения опыта по осаждению марганца (то есть после полного осаждения растворенной формы) нами был исследован марганец в осадке и взвеси. Для этого в трех пробах с наибольшей цветностью воды было проведено йодометрическое определение марганца высоких степеней окисления и показано, что весь марганец, находившийся в опытных растворах, количественно перешел в высокие степени окисления (вероятно, +4).

По аналогичной методике исследовали устойчивость растворенного железа. Осаждение железа в природных водах протекало иначе, чем марганца (рис. 2). В первый же день опыта концентрация растворенного железа резко снизилась в 2-1.5 раза. Какой-либо лаг-фазы, как при осаждении марганца, не наблюдалось. В дальнейшем в течение опыта (опыт проводили 1 месяц) концентрация растворенного железа мало изменялась или в некоторых случаях даже несколько повысилась. Уровень концентрации, на котором произошла «стабилизация», значительно превышает исходную (природную) концентрацию растворенного железа в воде. Этот уровень различается в воде разного химического состава.

Параллельные абсциссе части кривых зависимости «концентрация растворенного железа – время» были аппроксимированы прямой линией. Пересечение этих аппроксимирующих прямых с осью ординат количественно характеризует концентрацию растворенного железа, способную сравнительно долго (по крайней мере, в течение опыта) существовать в воде данного состава. Эта концентрация коррелирует с цветностью воды (содержанием окрашенного органического вещества) и природным уровнем концентрации железа.

Небольшое возрастание концентрации растворенного железа в конце опыта в трех растворах (с наибольшей цветностью), по-видимому, связано с частичным восстановлением железа при некотором уменьшении концентрации растворенного кислорода (пошедшего на окисление органического вещества и железа).

Таким образом, поведение железа в модельных растворах отличается от поведения марганца. Концентрация железа в первые часы опыта снизилась до некоторого уровня, в несколько раз ниже исходной концентрации в опыте и далее удерживалась на этом уровне. Вероятно, этот уровень определяется способностью природных вод удерживать растворенное железо и зависит от концентрации природных комплексообразователей.

Порядок реакции осаждения растворенного железа в нашем опыте определить не удалось, так как первая фаза процесса протекала очень быстро и изменение концентрации растворенного железа во время этой фазы не было прослежено. Согласно литературным данным, в дистиллированной воде время «полуокисления» двухвалентного железа – около 4 мин. В использованной нами природной воде это время также оказалось очень коротким (по крайней мере, менее 1 сут.). Во второй фазе изменение концентрации растворенного железа практически отсутствовало. Наиболее вероятный механизм процесса следующий: быстрое окисление двухвалентного железа до нерастворимого трехвалентного и выпадение части последнего в осадок. Остальная часть трехвалентного железа

была связана органическими веществами в количестве, пропорциональном концентрации последних в природных водах. Возможно, важную роль имеет и количество незанятых связывающих центров на молекулах органических веществ. Для подтверждения именно такого механизма мы провели множественный регрессионный анализ. В качестве меры способности природной воды удерживать растворенное железо выбрали разницу между исходной концентрацией железа в воде и уровнем, на котором в опыте концентрация стабилизировалась. В качестве независимых переменных использовали цветность воды (то есть концентрацию окрашенных органических веществ) и исходную концентрацию железа как основного вещества, способного занимать связывающие центры на органических молекулах. Результаты анализа подтверждают выдвинутое предположение.

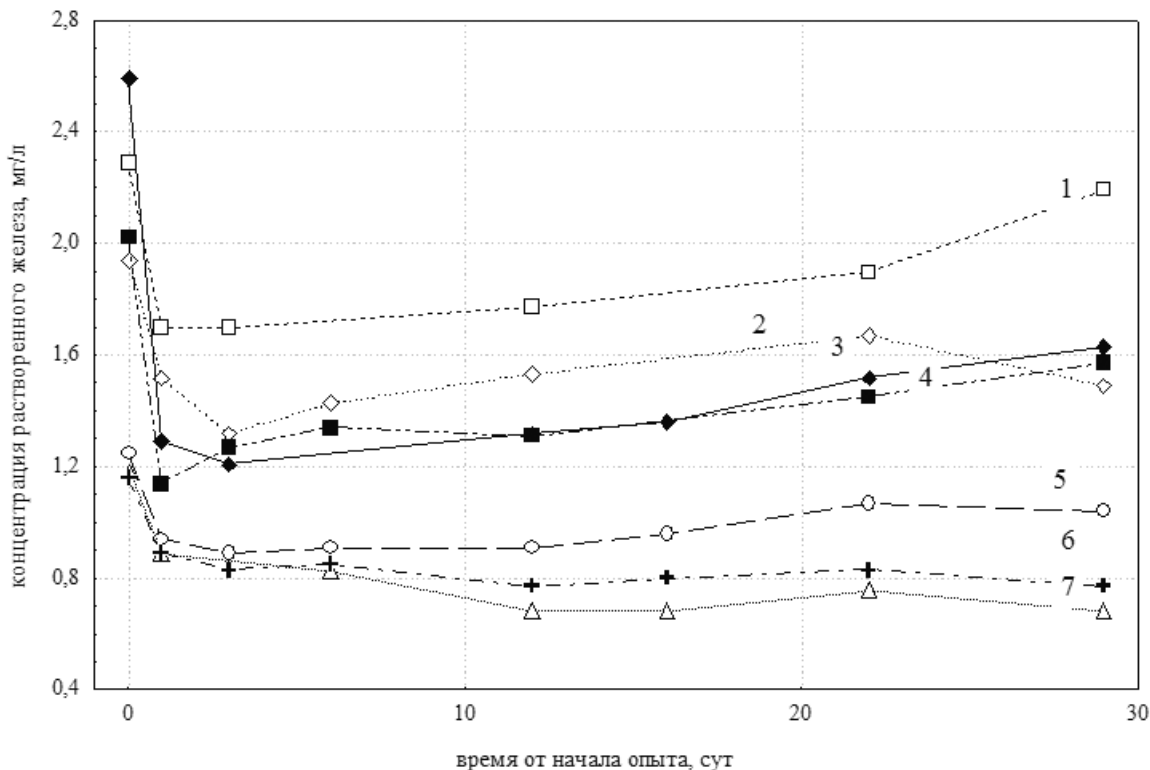


Рис. 2. Устойчивость растворенного железа в модельных растворах

Образцы воды: 1 – оз. Вуонтеленъярви, 2 – оз. Суоярви, 3 – р. Черная, 4 – р. Шуя, 5 – оз. Сямозеро, 6 – оз. Кончезеро, 7 – оз. Лижменское

Исходная концентрации железа и цветность воды действительно позволяют предсказать количество растворенного железа, которое может быть удержано в воде, причем эти показатели входят в регрессионное уравнение с противоположными по знаку коэффициентами.

Таким образом, концентрация растворенного железа, которая может удерживаться природной водой в растворенном виде, зависит прежде всего от концентрации гумусового органического вещества. Важным фактором является уже присутствующее в воде железо, количество которого, возможно, определяет незанятые центры связывания на органических молекулах.

Заключение

Таким образом, в ходе данного исследования определены кинетические характеристики окисления марганца и железа в природной воде в лабораторных условиях.

Осаждение марганца протекает в соответствии с кинетическим уравнением 1-го порядка. Константы скорости в водах разных типов составляют от 0.22 до 0.001 сут⁻¹. Основными факторами водной среды, ускоряющими данный процесс, по-видимому, являются цветность (концентрация гумусовых веществ) и щелочность воды. Для железа кинетические характеристики не были определены из-за особенностей процесса осаждения. После быстрого окисления большей части железа наблюдается стадия стабилизации концентрации на уровне, превосходящем природный.

Литература

Линник П. И., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., 1986. 270 с.

Основы аналитической химии. В 2-х кн. Методы химического анализа. Изд. второе, переработанное и дополненное. М., 1999.

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ К ЗАКИСЛЕНИЮ ПО БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ И КИСЛОТОНЕЙТРАЛИЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

И.Ю. Потапова, П.А. Лозовик

Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН

Введение

Проблема закисления поверхностных вод является одной из глобальных проблем современности. В качестве критериев устойчивости водных объектов к закислению используются показатели: рН, щелочность, кислотонейтрализующая способность (ANC), соотношение молярных концентраций анионов $\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$ [Моисеенко, 1997], а также буферная емкость (β).

Показатель кислотонейтрализующей способности, введенный Хенриксеном [1992], является наиболее распространенным критерием при оценке закисления вод. Он определяется как разность между основными катионами и анионами сильных кислот с коррекцией ионного состава на морскую составляющую. Фактически ANC отражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае с водами, обогащенными гумусовыми кислотами, – их сумму: $\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}_{\text{орг}}^-] - [\text{H}^+] - [\text{Al}^{3+}]$.

Для поверхностных вод, в которых присутствуют гидрокарбонаты, уменьшение ANC за счет ионов водорода и алюминия будет незначительным, и фактически ANC есть не что иное, как сумма гидрокарбонатов и анионов органических кислот, входящих в состав солей, т.е. она может быть определена по ионному балансу воды [Моисеенко, 1997]: $\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}_{\text{орг}}^-] = \Sigma[\text{Kat}] - \Sigma[\text{Ан.сильн.к.}]$, где $\Sigma[\text{Kat}]$ – сумма катионов, включая ионы водорода и аммония; $\Sigma[\text{Ан.сильн.к.}]$ – сумма анионов сильных кислот (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-).

Вторым критерием оценки устойчивости водных объектов является буферная емкость, которая показывает, как меняется рН воды с поступлением сильных кислот.

В природных водах гумидной зоны буферное действие оказывают две системы – карбонатная и гумусная. Буферное действие первой обусловлено наличием гидрокарбонатов и CO_2 , а второй – органических кислот, прежде всего гуминовых и фульвовых, и их солей. В качестве показателя буферной емкости используется дифференциальное отношение $\beta = \frac{db}{dpH}$, которое отражает изменение рН при добавлении некоторого количества сильной кислоты.