

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.42

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-2-152-156

РОЛЬ ДИОКСИДА МАРГАНЦА ВО ВТОРИЧНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ
ПРЕСНОВОДНЫХ ВОДОЕМОВ (ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ)Алла Витальевна Савенко¹, Виталий Савельевич Савенко²¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; alla_savenko@rambler.ru² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vitality_savenko@rambler.ru

Аннотация. Выполнено экспериментальное моделирование восстановительного растворения в периоды гипоксии пресноводных водоемов оксигидроксидов марганца (IV) донных отложений — одного из главных компонентов, наряду с оксигидроксидами железа (III), вызывающих вторичное загрязнение водной толщи. Показано, что в периоды гипоксии в водной толще может происходить накопление не только растворенных форм марганца, но и сорбированных на оксигидроксидах марганца (IV) микроэлементов. Сделаны оценки массовых отношений к марганцу переходящих в раствор микроэлементов-примесей $\Delta[i]/\Delta[\text{Mn}] \cdot 10^3$: Li 0,41, Rb 1,65, Cs 0,010, Sr 31,7, Ba 50,3, Co 0,093, Ni 0,65, Cd 0,046, Y 0,070, La 0,030, Ce 0,086, Tl 0,015, U 0,23.

Ключевые слова: микроэлементы; донные отложения; пресноводные водоемы; процессы мобилизации-иммобилизации

Для цитирования: Савенко А.В., Савенко В.С. Роль диоксида марганца во вторичном загрязнении пресноводных водоемов (по данным экспериментального моделирования) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 2. С. 152–156.

THE ROLE OF MANGANESE DIOXIDE IN THE SECONDARY POLLUTION
OF FRESHWATER RESERVOIRS (ACCORDING TO EXPERIMENTAL
MODELING DATA)Alla V. Savenko¹, Vitaly S. Savenko²¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; alla_savenko@rambler.ru² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vitality_savenko@rambler.ru

Abstract. Experimental modeling of reductive dissolution during periods of hypoxia in freshwater reservoirs of manganese (IV) oxyhydroxides from bottom sediments, one of the main components, along with iron (III) oxyhydroxides, causing secondary pollution of the water column, was carried out. It was shown that in the hypoxia periods, not only dissolved forms of manganese can accumulate in the water column, but also trace elements sorbed on manganese (IV) oxyhydroxides. The mass ratios to manganese of trace elements-impurities passing into solution $\Delta[i]/\Delta[\text{Mn}] \cdot 10^3$ were estimated: Li 0.41, Rb 1.65, Cs 0.010, Sr 31.7, Ba 50.3, Co 0.093, Ni 0.65, Cd 0.046, Y 0.070, La 0.030, Ce 0.086, Tl 0.015, U 0.23.

Keywords: trace elements; bottom sediments; freshwater reservoirs; mobilization-immobilization processes

For citation: Savenko A.V., Savenko V.S. The role of manganese dioxide in the secondary pollution of freshwater reservoirs (according to experimental modeling data). *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 2: 152–156. (In Russ.).

Введение. Как известно, миграционная подвижность железа и марганца, входящих в группу основных петрогенных элементов, резко различается в окислительной и восстановительной среде. В окислительных условиях оба элемента малоподвижны, образуя труднорастворимые оксигидроксиды железа (III) и марганца (IV), тогда как в восстановительной обстановке их подвижность сильно возрастает, поскольку устойчивыми становятся более растворимые соединения этих элементов в двухвалентном состоянии. При возникновении анаэробных условий во время летней стратификации водной толщи и зимнего ледостава в водоемах происходит

частичное растворение оксигидроксидов железа (III) и марганца (IV), сопровождающееся переходом в растворенное состояние сорбированных микроэлементов. Усиленная аэрация водной толщи в периоды весеннего и летне-осеннего перемешивания, наоборот, вызывает хемотропное и микробиологическое осаждение оксигидроксидов железа (III) и марганца (IV), с которыми удаляются растворенные микроэлементы, часто в значительных количествах. Процесс восстановительной мобилизации железа, марганца и входящих в состав их соединений микроэлементов-примесей, получивший название «вторичное загрязнение», играет важную роль в формировании

эколого-токсикологического состояния континентальных водоемов [Хатчинсон, 1969; Hamilton-Taylor, Davison, 1995; Gibson et al., 2002; Baharim et al., 2011].

Оксигидроксиды марганца (IV) восстанавливаются намного легче оксигидроксидов железа (III), что может быть причиной дифференциальной мобилизации микроэлементов, неодинаково накапливающихся в указанных твердых фазах. Однако по данным натурных наблюдений раздельно определить вклад оксигидроксидов железа (III) и марганца (IV) в формирование вторичного загрязнения водоемов очень сложно из-за одновременного нахождения различных участков донных отложений на разных стадиях восстановительного процесса. Селективное растворение оксигидроксидов железа (III) и марганца (IV) в лабораторных условиях также не позволяет решить этот вопрос, поскольку существующие методики направлены на определение общего содержания оксигидроксидов обоих элементов [Богуш, Аношин, 2016 и др.]. Цель проведенных исследований состояла в определении параметров мобилизации микроэлементов в процессе селективного восстановления оксигидроксидов марганца (IV), присутствующих в донных отложениях пресноводных водоемов.

Материалы и методы исследований. В опытах использовали образцы окисленных бурых илов из озер Удомля и Песью Тверской области, любезно предоставленные О.А. Липатниковой. Средний минералогический состав илов каждого из озер приведен в табл. 1. Для восстановительной мобилизации оксигидроксидов марганца (IV) применяли раствор гидроксиламина с кислотностью, близкой к нейтральной.

Таблица 1

Минералогический состав окисленных илов из озер Удомля и Песью, %

Минерал	Оз. Удомля	Оз. Песью
Смектит с Са- и Mg-обменным комплексом	0,9	1,3
Смешаннослойный хлорит–смектит	2,3	1,7
Смешаннослойный слюда–смектит	–	7,5
Гидрослюда	26,7	23,3
Каолинит	18,0	15,3
Хлорит магнезиально-железистый	10,1	9,7
Кварц	27,3	30,5
Калиевый полевой шпат	11,0	7,3
Плагиоклаз	3,7	3,4

В первой, основной серии экспериментов разные навески окисленных илов по одному образцу из каждого озера обрабатывали нейтрализованным раствором солянокислого гидроксиламина, приготовленным добавлением к 0,02 М раствору $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ равного объема 0,02 М раствора NaHCO_3 , после чего флаконы плотно закрывали. Полученный раствор 0,01 М NH_2OH + 0,01 М NaCl имел pH $6,5\pm 0,1$, что

соответствовало обычно наблюдаемой кислотности поровых вод пресноводных донных отложений. Массовое отношение ил : раствор изменялось от 1 : 500 до 1 : 10.

Вторую, дополнительную серию экспериментов проводили с расширенным набором образцов из тех же водных объектов при постоянном массовом отношении ил : раствор, равном 1 : 50, и переменной концентрации нейтрализованного солянокислого гидроксиламина (от 0 до 0,02 М) в герметично закрытых флаконах, в которую также включали холостые опыты для каждого образца в условиях аэрации. Величина pH в восстановительной среде находилась в интервале $6,6\pm 0,2$, в окислительной обстановке (без добавления гидроксиламина) составляла $7,9\pm 0,1$.

В течение недели пробы перемешивали на шейкере по 6 часов в сутки, а затем отфильтровывали через ацетат целлюлозный мембранный фильтр с диаметром пор 0,22 мкм в две емкости: 1) в полипропиленовые флаконы с предварительно внесенными аликвотами 5 N азотной кислоты марки ос.ч. (0,25 мл на 10 мл раствора) для анализа содержания марганца и микроэлементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и 2) в конические колбы для измерения сразу после фильтрации концентрации растворенного железа колориметрическим методом с о-фенантролином [Лурье, 1971]. Относительная погрешность определений составила $\pm 3\%$. Правильность анализов оценивали с помощью международных стандартов речной воды SLRS-4 и SLRS-5, для которых расхождение измеренных и сертифицированных концентраций изученных элементов не превышало 20%.

Результаты исследований и их обсуждение. Как показали результаты определений, присутствие гидроксиламина никак не влияло на концентрацию растворенного железа, которая во всех опытах была ниже предела обнаружения ($< 0,05$ мг/л), тогда как содержание растворенного марганца в слабо восстановительной среде возрастало на 0,4–5,2 мг/л при массовом отношении ил : раствор 1 : 50 и исходной концентрации гидроксиламина 0,01 М (табл. 2). Это характеризует селективное восстановление оксигидроксидов марганца (IV) при неизменном состоянии оксигидроксидов железа (III). Варьирование концентрации гидроксиламина от 0,005 до 0,02 М не приводило к значимым изменениям количества мобилизованного марганца (рис. 1), свидетельствуя о практически полном восстановлении его окисленных соединений.

В основной серии экспериментов при исходной концентрации гидроксиламина 0,01 М и массовом отношении ил : раствор 1 : 10 содержание растворенного марганца достигало 9–11 мг/л (табл. 3), что по порядку величины соответствует его концентрациям в водах континентальных водоемов в периоды аноксии [Савенко, 2016]. Восстановительное растворение оксигидроксидов марганца (IV) сопровождается переходом в раствор содержащихся в них

Таблица 2

Количество перешедшего в раствор марганца из пресноводных донных отложений при массовом отношении ил : раствор 1 : 50 и исходной концентрации гидросиламина 0,01 М			
Образец	$\Delta[\text{Mn}]$, мг/л	Образец	$\Delta[\text{Mn}]$, мг/л
Оз. Удомля, ил темно-бурый, образец 1	1,58	То же, образец 2	1,79
То же, образец 2	0,40	То же, образец 3	1,51
То же, образец 3	5,20	Оз. Песъво, ил бурый опесчаненный, образец 1	1,27
Оз. Удомля, ил темно-бурый сапропелевый	0,40	То же, образец 2	2,46
Оз. Удомля, ил бурый	2,40	То же, образец 3	3,60
Оз. Песъво, ил бурый, образец 1	1,70	Оз. Песъво, ил темно-бурый	2,58

микроэлементов в следующих средних массовых соотношениях $\Delta[i]/\Delta[\text{Mn}] \cdot 10^3$ (табл. 3): Li 0,41, Rb 1,65, Cs 0,010, Sr 31,7, Ba 50,3, Co 0,093, Ni 0,65, Cd 0,046, Y 0,070, La 0,030, Ce 0,086, Tl 0,015, U 0,23.

За исключением урана, кобальта и никеля, для всех микроэлементов зависимость между переходом в растворенное состояние и массой ила в суспензии имеет вид гиперболической функции (рис. 2), что свидетельствует о наличии предельной величины мобилизации при определенном количестве внесенного гидросиламина. Для урана, кобальта и никеля наблюдается лишь слабое выполаживание данной зависимости. Это позволяет предположить,

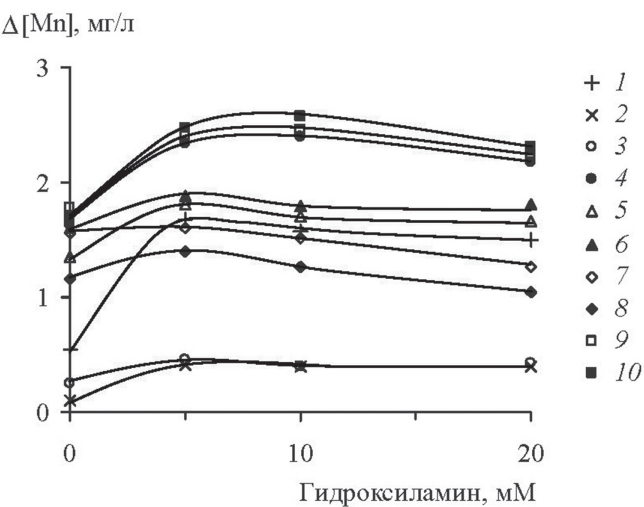


Рис. 1. Переход марганца в раствор из пресноводных донных отложений в слабо восстановительной среде при массовом отношении ил : раствор 1 : 50. Оз. Удомля: 1–2 — ил темно-бурый, образцы 1 и 2; 3 — ил темно-бурый сапропелевый; 4 — ил бурый. Оз. Песъво: 5–7 — ил бурый, образцы 1–3; 8–9 — ил бурый опесчаненный, образцы 1 и 2; 10 — ил темно-бурый

что вместе с основным процессом — мобилизацией микроэлементов при восстановительном растворении оксигидроксидов марганца (IV) — протекают и другие процессы, например, сорбционные, которые в большей или меньшей степени влияют на удержание микроэлементов в растворе и корректируют вид интегральной функции.

Таким образом, в периоды гипоксии в пресноводных водоемах может происходить накопление не только растворенных форм марганца, но и сорбиро-

Таблица 3

Массовые отношения к марганцу переходящих в раствор микроэлементов-примесей при восстановительном растворении оксигидроксидов марганца (IV) из пресноводных донных отложений

Параметр	Содержание твердой фазы <i>m</i> , г/л								Среднее отношение при растворении оксигидроксидов марганца (IV)
	оз. Удомля, ил темно-бурый, образец 3				оз. Песъво, ил бурый опесчаненный, образец 3				
	2	10	40	100	2	10	40	100	
Δ[Mn], мг/л	1,13	3,55	7,13	11,3	0,83	2,34	5,11	8,45	–
Δ <i>i</i> /Δ[Mn]·10 ³ :									
<i>i</i> = Li	0,38	0,37	0,40	0,40	0,31	0,50	0,47	0,43	0,41
<i>i</i> = Rb	1,94	1,36	1,62	1,68	1,46	1,52	1,91	1,68	1,65
<i>i</i> = Cs	0,014	0,007	0,006	0,005	0,016	0,012	0,009	0,008	0,010
<i>i</i> = Sr	17,5	22,7	24,5	25,2	34,0	41,7	44,7	43,0	31,7
<i>i</i> = Ba	68,8	50,4	41,6	31,8	78,8	57,8	42,7	30,9	50,3
<i>i</i> = Co	0,086	0,053	0,073	0,093	0,083	0,096	0,121	0,140	0,093
<i>i</i> = Ni	0,78	0,63	0,58	0,65	0,57	0,69	0,65	0,67	0,65
<i>i</i> = Cd	0,092	0,051	0,043	0,042	0,054	0,034	0,027	0,021	0,046
<i>i</i> = Y	0,118	0,051	0,035	0,027	0,156	0,081	0,052	0,039	0,070
<i>i</i> = La	0,046	0,020	0,014	0,010	0,068	0,040	0,024	0,017	0,030
<i>i</i> = Ce	0,144	0,053	0,032	0,026	0,214	0,110	0,065	0,047	0,086
<i>i</i> = Tl	0,013	0,019	0,017	0,012	0,018	0,017	0,014	0,009	0,015
<i>i</i> = U	0,23	0,17	0,22	0,29	0,28	0,17	0,22	0,29	0,23

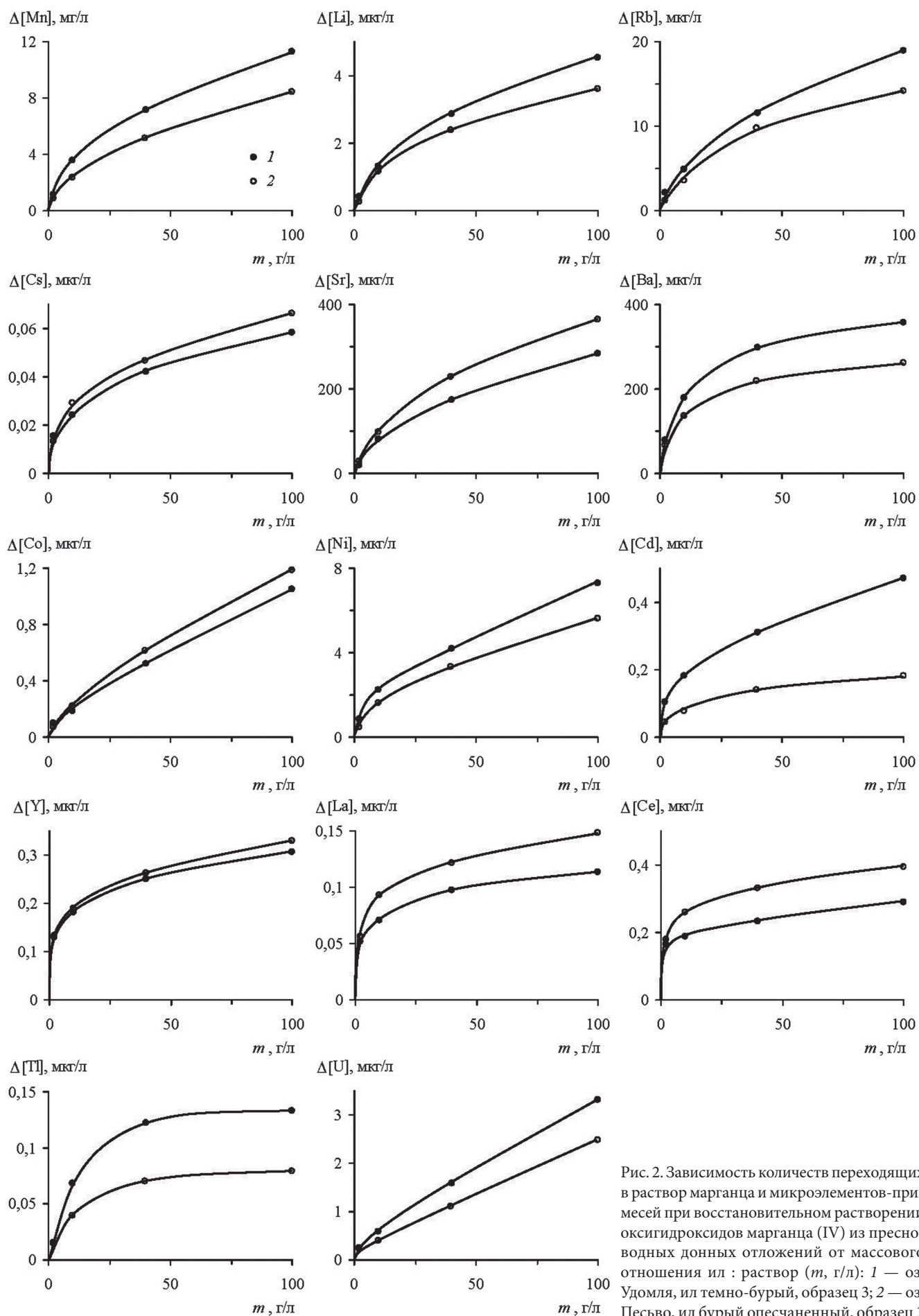


Рис. 2. Зависимость количеств переходящих в раствор марганца и микроэлементов-примесей при восстановительном растворении оксигидроксидов марганца (IV) из пресноводных донных отложений от массового отношения ил : раствор (m , г/л): 1 — оз. Удомля, ил темно-бурый, образец 3; 2 — оз. Песьюво, ил бурый опесчаненный, образец 3

ванных на оксигидроксидах марганца (IV) микроэлементов. Описанная в настоящей статье методика экспериментального моделирования мобилизации микроэлементов в процессе селективного восстановления оксигидроксидов марганца (IV) может быть использована для количественной оценки вторичного загрязнения озер и водохранилищ токсичными микроэлементами.

Заключение. Предложена методика определения параметров мобилизации микроэлементов в процессе селективного восстановления оксигидроксидов марганца (IV) пресноводных донных отложе-

ний, происходящего в периоды гипоксии водоемов и вызывающего, наряду с восстановительным растворением оксигидроксидов железа (III), вторичное загрязнение водной толщи. На основе полученных данных сделаны оценки для пресноводных водоемов массовых отношений к марганцу переходящих в раствор в восстановительных условиях сорбированных на оксигидроксидах марганца (IV) микроэлементов $\Delta[i]/\Delta[\text{Mn}] \cdot 10^3$: Li 0,41, Rb 1,65, Cs 0,010, Sr 31,7, Ba 50,3, Co 0,093, Ni 0,65, Cd 0,046, Y 0,070, La 0,030, Ce 0,086, Tl 0,015, U 0,23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богуш А.А., Аношин Г.Н. Формы нахождения элементов в окружающей среде и методы их исследования // Химический анализ в геологии и геохимии. Глава 6. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2016. С. 125–146.

Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971.

Савенко В.С. Полуэмпирическая математическая модель вторичного загрязнения водоемов растворенными формами железа и марганца // Водные ресурсы. 2016. Т. 43, № 6. С. 608–619.

Хатчинсон Д. Лимнология. М.: Прогресс, 1969.

Baharim N.H., Ismail R., Omar M.H. Effects of thermal stratification on the concentration of iron and manganese in a tropical water supply reservoir // Sains Malaysiana. 2011. Vol. 40, № 8. P. 821–825.

Gibson J.A.E., Vincent W.F., Van Hove P., Belzile C. Geochemistry of ice-covered, meromictic Lake A in the Canadian High Arctic // Aquatic Geochem. 2002. Vol. 8, № 2. P. 97–119.

Hamilton-Taylor J., Davison W. Redox-driven cycling of trace elements in lakes // Physics and Chemistry of Lakes. Berlin: Springer-Verlag, 1995. P. 217–263.

Статья поступила в редакцию 26.02.2023,
одобрена после рецензирования 22.03.2023,
принята к публикации 22.05.2023