

УДК 628.16(556.3)

DOI 10.52928/2070-1683-2026-45-2-9-19

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРОЦЕССЕ ВНУТРИПЛАСТОВОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ МАЛЫХ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Е.И. РАШКЕВИЧ¹⁾,канд. техн. наук В.Д. ЮЩЕНКО²⁾^(1,2) Витебское областное коммунальное унитарное предприятие
водопроводно-канализационного хозяйства «Витебскоблводоканал»¹⁾ selenapuko@gmail.com, ²⁾ yuvd46@mail.ru

В статье описывается совместное гидрохимическое осаждение железа и марганца при проведении внутрипластовой обработки подземной воды на разнородных песках для систем водоснабжения малых населенных пунктов.

Ключевые слова: метод внутрипластовой обработки подземной воды *Subterra*, качество воды, технология и особенности гидрохимии осаждения железа и марганца.

Введение. Проводимый постоянный анализ химического исходного состава подземных вод на территории Республики Беларусь из скважин глубиной 30–50 м показал, что в большинстве случаев они могут характеризоваться как пресные гидрокарбонатные, кальциево-магниевые и кальциево-натриевые с величиной pH равной 6,5–8,5 и общей минерализацией до 0,7 г/дм³. Причем если в подземной воде присутствует железо, то также может наблюдаться и марганец в виде простых ионов Fe²⁺ и Mn²⁺ (до 80–95%), хотя и присутствуют другие формы валентности¹ [1; 2]. В рассматриваемых скважинах их концентрации составляют соответственно 2,5–3,1 и 0,16–0,38 мг/дм³, остальные показатели соответствуют нормативным значениям. С точки зрения использования бескислородных и бессульфидных подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения они являются комплексными железомарганцевыми, требующими специальных технологических методов их очистки.

В Витебской области Республики Беларусь, начиная с 2022 г., проводятся исследования по внутрипластовой обработке подземных вод для систем хозяйственно-питьевого водоснабжения малых населенных пунктов, которые имеют краткосрочные большие отклонения по режиму суточного и часового водопотребления, причем с практически нулевыми значениями в ночное время. С этой целью был создан испытательный полигон с использованием двух водозаборных скважин, в которых водоносные слои представляют собой разнородные пески.

Для удаления из воды основных загрязнений в виде железа и марганца непосредственно в подземном пласте применен метод *Subterra* с ведением процессов ее обработки непосредственно в водоносном слое путем попеременной циклической «закачки-откачки» воды в каждой из двух скважин. В стадии закачки в скважину подается вода, обогащенная кислородом воздуха концентрацией 7,5–10 мгО₂/дм³, вследствие чего происходит сорбция этого газа на зернах разнородных песков с образованием зоны для окисления и осаждения соединений железа и марганца в поровом пространстве. В дальнейшем из скважины производится откачка воды в систему водоснабжения населенного пункта до тех пор, пока у потребителей концентрация этих элементов не будет превышать нормируемых величин. Основные растворенные и нерастворенные соединения железа и марганца представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Основные формы соединений железа и марганца в подземной воде

Железо		Марганец	
Соединения	Названия/минералы	Соединения	Названия/минералы
1	2	3	4
FeO	Оксид железа (II) (закись железа, вюстит)	MnO	Моноксид марганца (манганозит)
Fe ₂ O ₃	Оксид железа (III) (гематит)	Mn ₂ O ₃	Сложный оксид марганца (III) и силиката (II) (браунит)
Fe ₃ O ₄	Оксид железа (II, III) (магнетит)	Mn ₃ O ₄	Оксид марганца (II, III) (гаусманит)
Fe(OH) ₂	Гидроксид железа (II) (амакинит)	MnO ₂	Диоксид марганца (пиролузит)

¹ Государственный водный кадастр Республики Беларусь: ежегодные отчеты «Водные ресурсы, их использование и качество вод» за 2016–2024 гг. – URL: <https://cricuwr.by/publications/archive-cadastral-information> (дата обращения 12.02.2026).

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Гидроксид железа (III) (тригидроксид железа, лимонит)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Гидроксид марганца (II) (пирохроит)
$\alpha\text{-Fe}(\text{OOH})$	α -оксигидроксид железа (III) (гетит)	$\text{Mn}(\text{OH})_4$	Амфотерный гидроксид (IV)
$\gamma\text{-Fe}(\text{OOH})$	γ -оксигидроксид железа (III) (лепидокрокит)	MnOOH	Оксигидроксид марганца (манганит)
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	Гидрокарбонат железа (II) (бикарбонат железа)	$\alpha\text{-MnOOH}$	Метагидроксид марганца (гроутит)
FeCO_3	Карбонат железа (II) (сидерит)	$\gamma\text{-MnOOH}$	Оксигидроксид марганца (γ -манганит)
FeS	Сульфид железа (II) (пирротит)	MnS	Сульфид марганца (алабандин)
FeS_2	Сульфид железа (IV) (пирит, железный колчедан)	MnS_2	Дисульфид марганца (гауерит)
FeSO_4	Сульфат железа (II) (мелантерит)	MnCl_2	Хлорид марганца (II) (скакит)
FeCl_2	Хлорид железа (II)	MnCl_4	Тетрахлорид марганца
FeCl_3	Хлорид железа (III) (молизит)	$\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моногидрат сульфата марганца (смикиит)
FeF_2	Фторид железа (II)	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Тетрагидрат сульфата марганца (илезит)
FeF_3	Фторид железа (III) (топсеит)	MnO_4^-	Ион марганцевой кислоты (перманганат)
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Гидратированный оксид железа (III) (ферригидрит)	MnO_4^{2-}	Ион марганцоватистой кислоты (манганат)
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Фосфат железа (II) (вивианит)	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Сложный оксид марганца и натрия (бернессит)

Цель работы. Изучение гидрохимической модели совместного осаждения железа и марганца в подземной системе «вода-порода» в артезианских бассейнах.

Основные гидрохимические процессы окисления и осаждения железа и марганца. Гидрохимические и осадительные процессы железа и марганца при внутрипластовой обработке воды проходят в сложных условиях, зависящих не только от ее качества, но и от типа водоносной породы, гидрогеодинамики подземного потока, а также многих других факторов. Оценку таких процессов можно производить, используя две интегральные характеристики геохимических свойств подземных вод: величины pH и Eh или pE(p $\bar{e}$). Первая служит количественной мерой кислотно-щелочных состояний водной среды, а вторая является показателем степени окисления или восстановления элементов и соединений переменной валентности химического состава этой среды.

При анализе процессов осаждения различных элементов этих соединений из подземных вод, пригодных и используемых в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения, до нормируемых значений выделяют наиболее важные геохимические барьеры кислотно-основного (I), окислительно-восстановительного (II) и щелочного (III) типов [3–6].

Первый тип геохимического барьера характерен для химических протолитических реакций (теория Бренстед-Лоури), в которых кислота проявляется как донор протонов, а основание – как их акцептор. Для подземной воды бескислородного и малосульфитного состава кислотно-основная реакция протолиза будет:

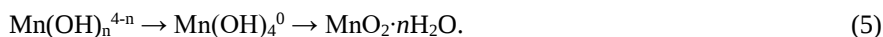


Здесь H_2O выступает как кислотное соединение, дающее H^+ , а основное – OH^- .

Аналогично, если кислотно-основные равновесия в природных водах определяются в основном присутствием бикарбонатных и карбонатных ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} :



Для подземных вод с преобладанием II типа (гидролиз) характерен следующий ряд реакций:



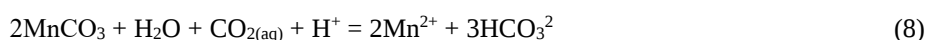
Действие щелочного геохимического барьера (III тип) происходит при увеличении величины pH, и этому подвержены многие комплексы железа и марганца из-за малого значения их пределов растворимости. Хотя комплексообразование и защищает эти элементы от процессов гидролиза, но далеко не полностью, особенно это относится к гидрокомплексам. Если наблюдается щелочной гидролитический барьер, в конечном итоге образуются $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и MnOOH , а при карбонатном – FeCO_3 и MnCO_3 .

В присутствии карбонатных ионов растворение соединения FeCO_3 в подземных водах происходит в соответствии со следующей реакцией:



$$[\text{Fe}^{2+}]^2 = 10^{-9,8} [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]^3 \quad (7)$$

Содержание двухвалентного марганца Mn^{2+} в подземной воде будет лимитироваться растворимостью карбоната MnCO_3 ($\text{PR}_{\text{MnCO}_3} = 1,14 \cdot 10^{-10}$), а его гидролизная фаза благоприятной для гидролиза и последующего растворения будет происходить по схеме [1; 2; 7]:



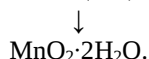
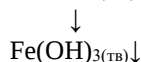
$$[\text{Mn}^{2+}]^2 = 10^{-6,3} [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]^3 \quad (9)$$

Анализ исходного состава воды в рассматриваемых скважинах и результатов исследований по ее внутрипластовой обработке показывает, что процессы удаления железа и марганца идут по всем указанным трем типам геохимических барьеров, но с преобладанием второго. Тогда основной геохимической особенностью процессов удаления железа и марганца будет являться высокая подвижность растворенных соединений Fe^{2+} и Mn^{2+} и соответственно малых Fe^{3+} , также Mn^{3+} и Mn^{4+} с влиянием в большей степени окислительно-восстановительных реакций, чем щелочных и кислотных, с результатом образования коллоидов и взвесей.

В идеальных окислительно-восстановительных реакциях считается, что их продолжительность является достаточной для установления в системе равновесия, и распределение форм железа и марганца в подземных водах обычно анализируется на основе термодинамических расчетов равновесных концентраций. В реальных геохимических условиях, особенно если концентрация бикарбонатных и карбонатных ионов значительно превышает гидроксильные OH^- , то именно они будут определять распределение Fe^{2+} и Mn^{2+} в подземной воде, причем в этом случае значения Eh(pE) и pH систем не остаются постоянными, и это требует более качественной и полной комплексной оценки термодинамических и кинетических равновесий, проходящих как в растворе, так и на поверхности раздела фаз «жидкость – твердый оксигидроксид». При этом необходимо наличие в водной системе реакционно-активных поверхностей, где происходит катализ окисления, в данном случае это зерна водоносной породы.

В термодинамике такая водная система определяется как совокупность отдельных фаз или компонентов и характеризуется многими параметрами, к которым относятся масса, состав (химический, бактериологический и др.), температура, давление и т.д. Если она состоит из одной фазы, то называется **гомогенной**, из нескольких фаз – **гетерогенной**. Например, для исследуемой внутрипластовой обработки подземной воды, окисление и осаждение железа в начальных циклах проходят с ведением гомогенных, а в последующих – гетерогенных процессов [2; 8].

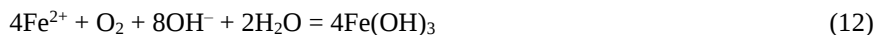
До насыщения воды кислородом воздуха в пласте анаэробная водная система, с точки зрения химической термодинамики, находится в равновесном состоянии, но после могут происходить необратимые процессы, при которых скорость химических реакций, например, железа, в обратном направлении намного меньше, чем в прямом² [2; 9]:



Необратимости реакций способствуют условия, при которых один из продуктов в конечном итоге является малорастворимым и выпадает в осадок – $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$ и $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Хотя могут быть условия, когда реакции идут не полностью, то есть исходные элементы и соединения только частично превращаются в продукты.

² Глушко В.П., Медведев А.В., Бергман Г.А., Гурвич Л.В. Справочник. Термические константы веществ. Вып. 6, ч. 1, разд. XII. – М.: ВИНТИ, 1972. – 368 с.

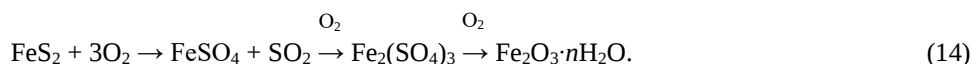
Окисление ионов Fe^{2+} зависит главным образом от значений pH и Eh воды, концентрации в ней общего железа и растворенного кислорода и может быть представлено реакцией и уравнением Джаста^{3,4} [9; 10]:



$$-d(\text{Fe}^{2+}) / dt = K \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{O}_2] / [\text{OH}^-]^2, \quad (13)$$

где K – константа, являющаяся функцией температуры и буферной емкости природной воды;
 $d(\text{Fe}^{2+}) / dt$ – скорость окисления ионов двухвалентного железа (убыль концентрации во времени);
 $[\text{Fe}^{2+}]$ – текущая концентрация ионов железа;
 $[\text{O}_2]$ – концентрация растворенного в воде кислорода;
 $[\text{OH}^-]^2$ – квадрат концентрации гидроксид-ионов, который напрямую зависит от водородного показателя (pH).
 Приведенное уравнение показывает, что реакция (12) протекает интенсивно при более высоких значениях pH и в условиях, близких к состоянию насыщения воды кислородом. При $\text{pH} \leq 6,5$ окисление ионов Fe^{2+} протекает чрезвычайно медленно. В присутствии бикарбонатов реакции окисления железа происходят в два этапа: сначала связывание их в H_2CO_3 с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а затем уже $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В сульфитной среде окисление железа представляет собой сложный многостадийный процесс:



В артезианских подземных водах Республики Беларусь концентрация растворенного кремния составляет порядка 0–30 мг/дм³, совместно с железом может происходить образование сложного состава силиката железа типа $\text{FeO} \cdot \text{Si}(\text{OH})_3$. При ее очистке в наземном варианте, в условиях усиленной аэрации с последующим отстаиванием или фильтрованием, это замедляет процессы окисления железа и марганца вследствие адсорбции избытка противоионов SiO_3^{2-} и может ингибировать полимеризацию твердых фаз оксигидроксидов металлов, что объясняется возникновением коллоидных и растворенных форм $\text{Fe} - \text{O} - \text{Si}$, которые имеют высокую форму стабильности.

При внутрипластовой обработке в системе «вода-порода» (разнозернистые пески) создаются более благоприятные условия сорбции силикатов на образовавшихся оксигидроксидах железа и марганца и в целом в откачиваемой воде наблюдается снижение концентрации кремния [9; 11; 12].

Направление химических реакций может быть как прямым, так и обратным. Тогда по мере расходования исходных веществ скорость прямой реакции уменьшается, а с накоплением продуктов скорость обратной реакции возрастает. Все это происходит до момента их равенства, то есть устанавливается динамическое химическое равновесие, которое при данных условиях не меняется со временем.

Таким образом, любая химическая реакция протекает в направлении, приближающем к состоянию равновесия, в котором силы, вызывающие данный процесс, уравниваются. В сложных гетерогенных системах, в частности, в системе «вода-порода», могут происходить различные межфазовые взаимодействия, такие как перемещения водной фазы на контакт с другой минеральной ассоциацией или изменения температуры воды, общего давления, парциальных давлений газов, но и в них также существуют частичные и локальные равновесия за счет уменьшения скорости фильтрации подземных вод и увеличения времени их контакта⁵ [2]. При возможном смещении равновесия под действием внешних сил, оно будет смещаться в том направлении, которое уменьшает эффект от произведенного воздействия (принцип Ле Шателье – Брауна).

Количественной характеристикой равновесного состояния является величина, называемая термодинамической концентрационной константой равновесия (K_p), определяющая для данной химической реакции соотношение между термодинамическими активностями исходных веществ и продуктов в состоянии химического равновесия, но которая описывает не скорость реакций, а состав системы в этом положении. Если $K_p > 1$, то в системе преобладают продукты (прямая реакция), при $K_p < 1$ – исходные вещества (обратная реакция).

Для окислительно-восстановительных химических реакций необходимо совместно рассматривать константы как полуреакции окисления атомов (отдающие электроны), так и полуреакции восстановления атомов (принимаящие электроны). Например, константа равновесия процесса изменения валентного состояния химического элемента, которая для атомов железа запишется в виде:



$$K_p = [\text{Fe}^{3+}](\bar{e}) / [\text{Fe}^{2+}]. \quad (16)$$

³ Коммунар Г.М. Внутрипластовая очистка подземных вод для целей водоснабжения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.04 / Коммунар Григорий Михайлович; ВНИИ ВОДГЕО. – М., 1987. – 58 с.

⁴ Болдырев К.А. Гидрохимическое моделирование процессов внутрипластовой очистки подземных вод от железа и марганца: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / Болдырев Кирилл Александрович; ВНИИ ВОДГЕО. – М., 2011. – 190 л.

⁵ См. сноску 2.

Часто вместо этой величины используют *показатель* константы равновесия $pK_p = -\lg K_p$.

Для определения показателя константы равновесия в полидисперсной водной системе используют стандартную свободную энергию Гиббса $\Delta_R G^0$, которая для нормальных условий (0,1 Мпа и 298,15 °К) вычислена и табулирована [13; 14], а также окислительно-восстановительный потенциал Eh^0 [2; 13]. Эти величины связаны между собой следующими отношениями:

$$\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln K_p = -2,3 \cdot RT \cdot \lg K_p \quad (17)$$

$$\Delta_R G^0 = -nF \cdot Eh^0 \quad (18)$$

$$\lg K_p = -(\Delta_R G^0 / 2,3 \cdot RT) = nF \cdot Eh^0 / 2,3 \cdot RT, \quad (19)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,3143 Дж·моль·град;

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – число Фарадея, равное 96485,33 Кл/моль (Дж/вольт⁻¹·экв⁻¹);

Eh^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В (мВ);

T – температура водной системы, град. Кельвина.

Чем больше значение Eh^0 (стандартного равновесного окислительно-восстановительного потенциала системы), тем сильнее ее окислительная способность.

Для комплексообразующих элементов и соединений показатель pK_p приравнивается к константе устойчивости комплексного соединения $pK_y = -\lg K_y$, которая характеризует реакцию образования комплекса на какой-либо i -й ступени комплексообразования, с присоединением одного очередного иона (молекулы) лиганда и является мерой прочности связи между компонентами комплекса. Такие соединения играют ключевую роль в миграции железа и марганца в природных водах, удерживая его в растворенном (комплексном) состоянии даже при нейтральных и слабощелочных значениях pH, когда обычный гидроксид железа $Fe(OH)_3$ выпадает в осадок.

Чем больше величина pK_y , тем прочнее и устойчивее образованный комплекс из гидратированного иона металла (комплексообразователя) и лигандов. Например, значение pK_y для реакции с образованием MnO_2 составляет 58, что указывает на чрезвычайно высокую прочность данного комплекса в водных растворах. Для характерных реакций поведения железа и марганца в водном растворе эта величина приведена в таблице 2 [6; 13].

Таблица 2. – Характерные реакции миграции железа и марганца в водном растворе и их показатели константы устойчивости

Форма соединений железа	pK_y	Форма соединений железа	pK_y	Форма соединений железа	pK_y
$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$	7,4	$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3(кол) + 3H^+$	4,6	$Mn^{2+} + 2HCO_3^- = Mn(HCO_3)_2$	5,2
$Fe^{2+} + 2HCO_3^- = Fe(HCO_3)_2$	2,0	$Fe^{3+} + 2Cl^- = FeCl_2^+$	2,4	$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$	5,8
$Fe^{2+} + SO_4^{2-} = FeSO_4$	2,2	$Fe^{3+} + SO_4^{2-} = FeSO_4^+$	4,0	$Mn^{2+} + SO_4^{2-} = MnSO_4$	2,3
$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_3$	4,7	$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} = Fe(SO_4)_2^-$	5,4	$Mn^{2+} + CO_3^{2-} = MnCO_3$	4,8
$Fe^{2+} + HS^- = FeHS^+$	5,8	$Fe^{3+} + CO_3^{2-} = FeCO_3^+$	9,7	$Mn^{3+} + 3OH^- = Mn(OH)_3$	35,0
$Fe^{3+} + 2HS^- = Fe(HS)_2$	9,0	$Fe^{2+} + FK^{2-} = FeFK^0$	4,7	$Mn^{3+} + 3Cl^- = MnCl_3$	1,0
$3HS^- + 2Fe(OH)_3 + 3H^+ = 2FeS + S^0 + 6H_2O$	46,7	$Fe^{2+} + 2FK^{2-} = Fe(FK)_2^{2-}$	8,0	$Mn^{3+} + SO_4^{2-} = MnSO_4^+$	3,3
$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$		$Fe^{3+} + FK^{2-} + OH^- = FeFK(OH)^0$	20,1	$Mn^{4+} + 4OH^- = Mn(OH)_4$	58,0
$Fe^{3+} + 3Cl^- = FeCl_3$		$Fe^{3+} + FK^{2-} + 2OH^- = FeFK(OH)_2^-$	30,5	$2Mn^{2+} + O_2 + 2OH^- = 2MnO_2 + 2H_2O$	55,8

По условиям миграции железа и марганца в зависимости от величины Eh выделяют три вертикальные зоны [6; 12].

Первая зона, в основном поверхностные и неглубокие грунтовые воды (10–15 м), характеризуется ее высокими значениями $Eh > 200–300$ мВ, и это косвенно указывает на наличие растворенного кислорода, возможно, другого окислителя, что приводит к окислению и осаждению железа до $Fe(OH)_3$, Mn_2O_3 и MnO_2 . Вероятно также влияние органических веществ гумусового ряда.

Вторая с положительными значениями Eh в пределах 100–250 мВ является окислительно-восстановительной зоной интенсивного накопления железа Fe^{2+} и марганца Mn^{2+} . Эта ситуация свидетельствует о неустойчивом геохимическом режиме в подземной воде на глубинах до 150–300 м от поверхности земли. Окисление железа и марганца при отсутствии или незначительной концентрации кислорода в таких условиях протекает слабо, но и восстановление большого числа металлов также происходит весьма неактивно.

Третья зона – восстановительная, как правило, величина Eh менее нуля. Ситуация встречается в бескислородных подземных водах, залегающих на различных глубинах от поверхности земли с нахождением многовалентных металлов в нижней степени, в которых могут присутствовать значительные концентрации сероводорода, а также металлов с низкой степенью валентности (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{4+} и т.д.).

Для визуализации свойств соединений химических элементов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, служат диаграммы Eh-pH (диаграммы М. Пурбэ) [2; 9; 13; 14]. Фазовые диаграммы в координатах интенсивных параметров, характеризующих кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия среды для железа и марганца, представлены на рисунке 1.

В целом для подземных вод величина Eh изменяется в пределах $(-)0,5-(+)0,7$ В. В напорных подземных водах Республики Беларусь величина Eh варьируется от +80 до +250 мВ и очень редко достигает +260...+280 мВ. Эти данные хорошо согласуются с теоретически рассчитанными Eh-pH полями преобладания различных неорганических форм железа в подземных водах [12].

В различных районах Витебской области для ряда скважин (37 шт., глубина 30–140 м) с песчаными водоносными слоями были проведены замеры исходной подземной воды на величины pH и Eh, также по данным отраслевых лабораторий УП «Витебскоблводоканал» выполнен анализ химического состава, прежде всего, концентраций железа и марганца. Установлено, что величина pH колебалась в пределах 6,8–8,4, Eh соответственно $(-)87-(+)240$ мВ (на рисунке 1, а – прямоугольник прерывистыми линиями), при этом концентрация общего железа составила 0,3–7,8 (двухвалентного Fe^{2+} – 78–97%), марганца Mn^{2+} – 0,06–0,54 мг/дм³.

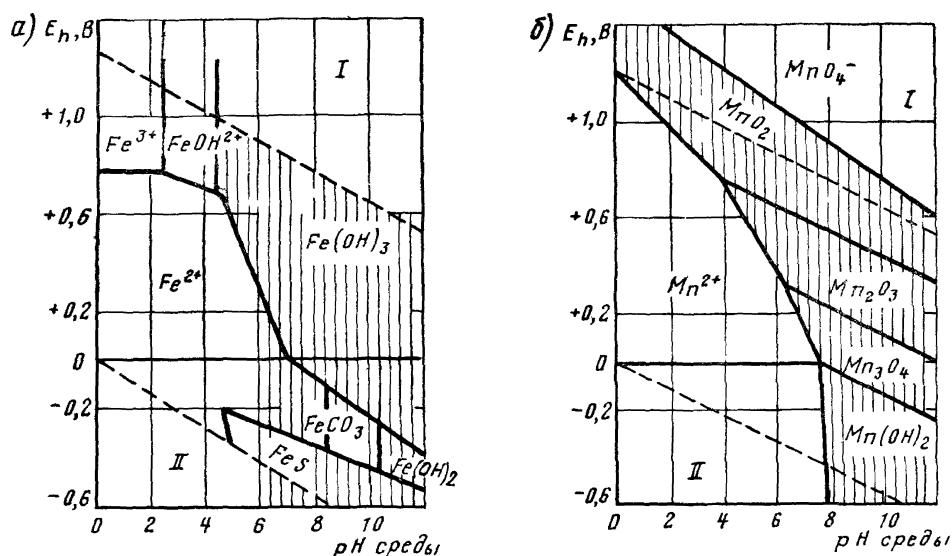


Рисунок 1. – Диаграммы М. Пурбэ (Eh-pH) для железа (а) и марганца (б) в водном растворе [15]

Основой для построения диаграммы (Eh-pH) является уравнение Нернста (20), в котором окислительно-восстановительный потенциал Eh связан с активными концентрациями окисленных и восстановленных форм химических элементов и соединений:

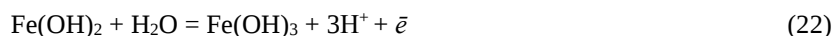
$$Eh = Eh^0 - (RT/nF) \cdot 2,3 \cdot \lg a_{ок}/a_{вос} = Eh^0 - (RT/nF) \cdot 2,3 \cdot \lg K_p, \quad (20)$$

где $a_{ок}$ и $a_{вос}$ – активности окисленных или восстановленных форм рассматриваемого компонента (моль), например, для железа в воде будут равны молярным концентрациям (моль/л) его трех- и двухвалентных форм.

Для бескислородных и бессильфидных подземных вод при нормальных условиях:

$$Eh = Eh^0 - 0,0592/nF \cdot \lg K_p. \quad (21)$$

Следует отметить, что в окислительно-восстановительной обстановке окисление железа и марганца сопровождается их восстановлением, потому что существует принцип электронейтральности водной среды, и такие реакции обычно делят на две и каждую определяют, как функцию двух переменных: величину pH (протонное влияние) и Eh (электронное влияние). Например, для железа [6] при $pH \geq 7$ в области Eh-pH итоговой будет химическая реакция (6) или:



$$Eh = Eh^0 - 0,18 \cdot pH - 0,061 \cdot \lg a_{Fe}. \quad (23)$$

Для универсальной потенциалзадающей системы кислорода в подземных водах:



$$Eh = Eh^0 - 0,059 \cdot pH. \quad (25)$$

Величину Eh для основных потенциалзадающих реакций железа можно вычислить по формулам, приведенным в [2; 13; 14].

Зная значения величин pH и Eh в исходной или обработанной подземной воде, можно установить содержание в природных водах химических элементов с переменной валентностью в той или иной форме. Однако эти диаграммы являются относительными при сравнении заданной с изменением свободной энергии $\Delta_R G$ реакции окислительно-восстановительного взаимодействия и величины pH со стандартной системой. Кроме этого, диаграммы Пурбе не учитывают локализованный характер протекающих реакций и дают лишь общие прогнозы установления их равномерности. Наконец, одним из наиболее существенных недостатков этого простого, но довольно высокоэффективного метода является то, что его нельзя использовать для оценки кинетики процесса реакции. В последнем случае используют безразмерную величину pE, которая является электродным потенциалом редокс-уровня и представляет собой отрицательный десятичный логарифм активности электрона $pE = -\log(\bar{e})$ [13; 14].

Величины редокс-уровня pE и окислительно-восстановительного потенциала Eh связаны соотношением:

$$Eh = 2,303RT/F \times pE. \quad (26)$$

Причем для окислительной среды характерны высокие значения Eh и pE, для восстановительной – низкие, при стандартных равновесных условиях: $Eh^0 = 0,059 \cdot pE$ или $pE = 16,9 \cdot Eh^0$.

Для оценки соотношений устойчивости различных форм химических веществ, участвующих в окислительно-восстановительных и кислотно-основных равновесиях, используют диаграмму pE (p $\bar{e}$) – pH. Линии, являющиеся графическим изображением соотношений pE–pH, для равновесий между отдельными формами выделяют на диаграмме области существования всех возможных форм веществ в заданной системе. Движущие силы свободной энергии, связывающие различные водные и твердые формы железа и марганца, представлены на рисунке 2.

Содержание Fe^{3+} лимитируется растворением оксигидроксидов железа, его механизм и осаждение при внутрипластовой обработке подземных вод малых населенных пунктов с учетом формирования устойчивой окислительной зоны вокруг скважин были рассмотрены в работах [7; 8].

Гидрохимические модели по марганцу и механизм его осаждения протекают аналогично как для железа. Но при этом необходимо учитывать, что если валентность железа обычно составляет +2 и +3, то для марганца она может изменяться от 0 до +7.

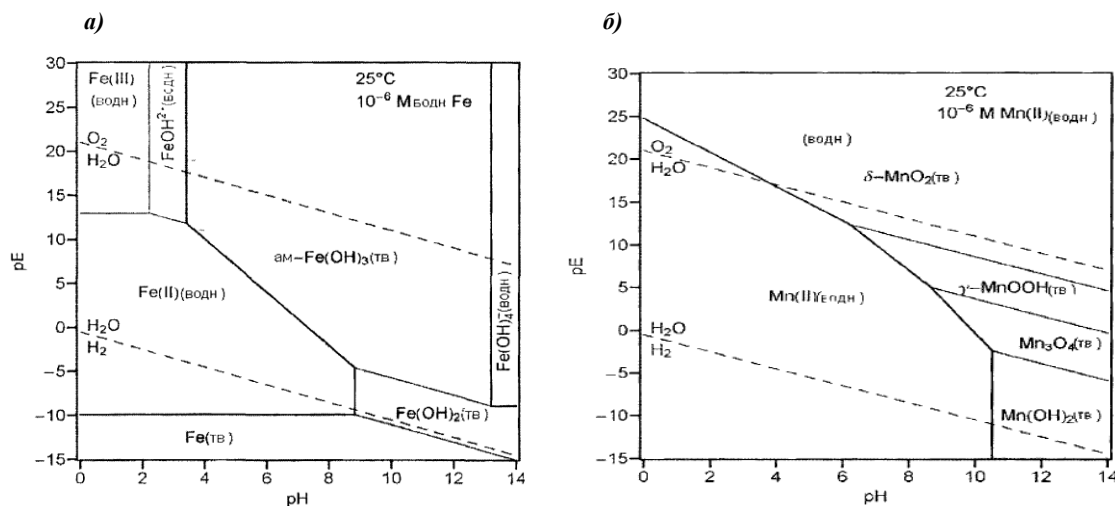


Рисунок 2. – Диаграммы pE–pH для железа (а) и марганца (б) в водном растворе

В диаграммах ось pE представляет логарифм равновесных парциальных давлений O_2 и H_2 , следовательно, окислительную или восстановительную силу окружающей среды:

$$pE = -pH - \frac{1}{2} \log P_{H_2} \quad (28)$$

$$pE = 20,77 - pH + \frac{1}{4} \log P_{O_2}. \quad (29)$$

Эта и приведенные реакции (8 и 11) указывают, что условиями, которые увеличивают концентрации Mn^{2+} в подземных водах (так же, как и для железа), являются рост концентрации CO_2 в водной системе и уменьшение величины pH.

Исследования по применению метода *Subterra* на испытательном полигоне показали, что при удалении и осаждении железа до требуемой величины в 0,3 мг/дм³ в откачиваемой воде потребителям уже в первоначальных 3-х циклах происходило образование устойчивой окислительной зоны вокруг скважин, однако при этом концентрация марганца оставалась высокой с большим разбросом выходных данных 0,06–0,35 мг/дм³.

Отличительной особенностью между внутрипластовой очисткой подземных вод от марганца и от железа является замедленная кинетика окисления при растворении и осаждении марганца. Предполагается, что здесь основное влияние оказывают сообщества микроорганизмов (в частности, железомарганцевых бактерий)⁶, их образование и рост способствуют окислению и осаждению марганца, причем прямое химическое окисление при этом считают маловероятным. Однако вероятно и то, что также влияет малая скорость растворения и осаждения марганца в смешанных минеральных формах с другими элементами.

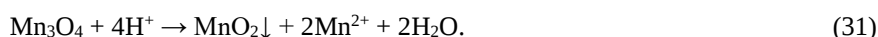
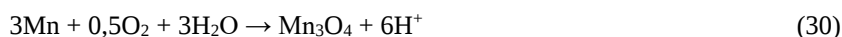
Хотя валентность марганца может изменяться до (+)7, но в условиях исходных подземных вод наиболее подвижны соединения Mn²⁺, а степени окисления составляют, в основном, от (+)2 до (+)3 и (+)4.

В рассматриваемой откачиваемой подземной воде снижение концентрации марганца произошло после 5-го цикла и окончательно установилось менее 0,1 мг/дм³ с 8-го.

Очевидно, это связано с тем, что в начальных циклах внутрипластовой обработки воды для окисления марганца необходимы гораздо большие (по сравнению с железом) значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh), например, преобразование окисленных его форм может быть только при Eh > (+600) мВ. Также, теоретически, нормальная скорость окисления Mn²⁺ в воде протекает при pH в пределах 9–9,5, а при низких значениях этой величины она крайне мала [2].

Все это означает, что окисление кислородом марганца $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + \bar{e} \rightarrow Mn^{4+} + \bar{e}$ в воде происходит медленнее, чем железа $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$.

Для абиотического окисления марганца, то есть ведения процессов превращения растворимых соединений марганца Mn²⁺ в нерастворимые оксиды и гидроксиды Mn³⁺ и Mn⁴⁺ химическим путем без участия живых организмов, основными реакциями (в основном, трехкомпонентный тип) [5; 14; 15] являются:



Окисление Mn²⁺ до стабильной окисленной формы Mn⁴⁺ проходит в процессе передачи 2-х электронов и термодинамически менее желательно, чем окисление до Mn³⁺. Оксигидроксиды Mn⁴⁺ образуются после старения и диспропорционирования промежуточных оксигидроксидов с более низкими степенями окисления Mn₃O₄ или MnOOH. Твердая фаза MnOOH образуется первой даже тогда, когда наблюдается более высокая свободная энергия образования оксида MnO₂. Трехвалентный незакомплексованный ион Mn³⁺ в водных растворах неустойчив, и в анаэробных условиях он может окисляться в воде с образованием Mn²⁺ и кислорода. Но многие его комплексы вполне устойчивы (например, оксалатный комплекс [Mn(C₂O₄)₃]³⁻).

В то же время основная часть оксидов Mn³⁺ в водном растворе являются слабыми восстановителями и могут формироваться в твердой фазе как результат абиотического и автокаталитического окисления на окисных поверхностях Mn⁴⁺ в формах оксигидроксидов, например, MnO₂ и MnOOH (сильные окислители), которые имеют несколько параллельных путей растворения, обладающих различными скоростями растворения, включающие протон-опосредованный (наиболее медленный), лиганд-опосредованный, восстановительный и совместный (самый быстрый путь)^{7,8} [5].

В подземных водах одним из основных условий деманганации воды является присутствие в ней железа Fe²⁺. Данные, представленные в работах ряда исследователей [9; 10; 14; 15], свидетельствуют о том, что при одновременном присутствии в подземных водах железа и марганца осаждение последнего может происходить и при более низких значениях pH, порядка 5,8–6,5. Диаграмма Eh-pH совместного состояния железа и марганца в водном растворе представлена на рисунке 3. Из диаграммы следует, что гидроокислы железа выпадают в осадок при более низких значениях pH и Eh, чем соединения марганца. В то же время области устойчивости карбонатов железа и марганца весьма сходны, хотя их карбонаты имеют разную растворимость. Следовательно, в условиях карбонатного процесса они будут выпадать вместе⁹.

Также существенное влияние могут оказывать железомарганцевые бактерии, если создаются условия их присутствия в водовмещающих породах.

⁶ См. сноски 3, 4.

⁷ См. сноску 4.

⁸ Mettler S. In situ iron removal from groundwater: Fe (II) oxygenation, and precipitation products in a calcareous aquifer: Diss. ETH 14724. – Zurich, 2002.

⁹ См. сноску 2.

При введении в подземный водоносный пласт воды, содержащей растворенный кислород (воздуха), сначала на поверхности зерен водоносной породы образуется пленка, состоящая из оксигидроксидов железа, которая способна сорбировать ионы Mn^{2+} и каталитически влиять на их окисление, затем происходит их соосаждение и задержание в порах породы, причем процесс успешно развивается при величинах pH и Eh соответственно менее 8,5 и 0,4 В и подтверждается изотермой адсорбции Ленгмюра, особенно на начальном этапе, а в последующих – адекватен изотерме Бедеккера-Фрейндлиха¹⁰ [14; 15].

Для совместного окисления и осаждения особое значение имеет исходный состав подземной воды и соотношение концентраций двухвалентных форм железа и марганца. Например [15], при исходном составе воды, который характеризуется pH – 7–7,4, общей жесткостью до 7 мг-экв/дм³, щелочностью 4...6 мг-экв/дм³, окисляемостью до 8,1 мгО₂/дм³, сухим остатком 0,5–0,76 г/дм³, Eh = 0,21–0,39 В, количеством общего железа до 6,3 мг/дм³ и марганца до 0,76 мг/дм³, соотношение последних в исходной воде должно быть не менее 7:1. Если приведенные условия не выполняются, то рекомендуется применять глубокую аэрацию, а соотношение повышать до 10:1. При обработке подземной воды в водоносном пласте [9] с pH ≥ 7, окисляемостью не более 4,5 мгО₂/дм³, количеством сухого остатка – 1,0 г/дм³, сероводорода – 3,0 г/дм³, растворенного углекислого газа – 30 г/дм³, железа – 6 г/дм³ и марганца – 2 мг/дм³ соотношение последних в исходном составе должно быть не менее (2–3):1.

В рассматриваемых по эксперименту исходных водах испытательного полигона все эти показатели находятся в рекомендуемых пределах, а соотношение двухвалентных форм железа и марганца составляет 2,5:0,5 или 5:1. Дополнительные замеры концентраций железа и марганца в скважинах с песчаными водоносными слоями в Витебской области показали соотношения (4–30):1.

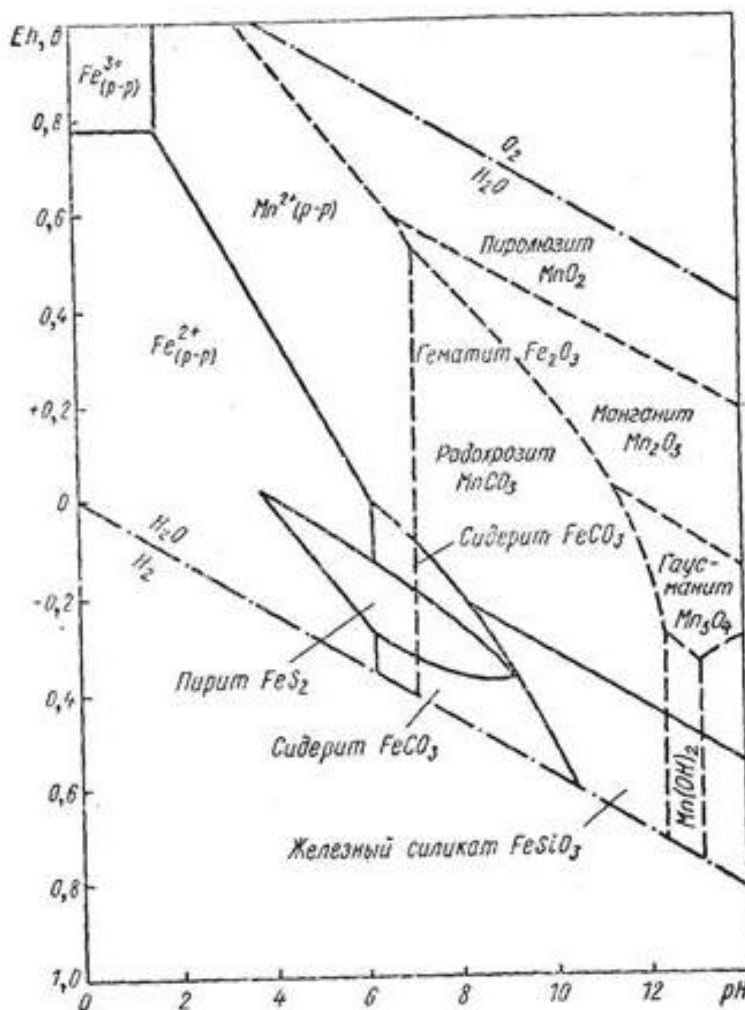


Рисунок 3. – Диаграмма Eh-pH совмещенного состояния минералов железа и марганца в водном растворе

Закключение. Степень и формы изменения окислительно-восстановительного состояния элементов переменной валентности в водной системе зависят от условий их растворения с последующим выделением в твердую фазу.

¹⁰ См. сноску 4.

Окисление и осаждение марганца будет проходить только после создания устойчивой окислительной зоны вокруг скважин с образованием окисно-каталитической пленки в виде сплошной реакционно-активной поверхности оксигидроксидов железа на зернах водоносной породы. Механизм совместного их осаждения в маломинерализованной бескислородной и бессульфидной подземной воде при ее внутрислоевой обработке может быть следующим:

- после закачки азрированной воды в водоносный пласт из зернистой песчаной породы происходит химическое окисление двухвалентных форм железа и марганца;
- окисленные формы выпадают в виде их оксигидроксидов на поверхности зерен водоносной породы, происходит создание устойчивой окислительной зоны и окисно-каталитической пленки (в основном – гетит $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ферригидрит $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и MnOOH);
- при откачке воды в водопроводную сеть потребителя железо и марганец сорбируются на оксигидроксидах этих металлов, в конечном итоге возникают $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{тв})}$ и MnO_2 , которые выпадают в осадок, заполняя межпоровое пространство водоносной породы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудельский А.В. Гидрогеология и минеральные воды Беларуси. – Минск: Беларуская навука, 2017. – 286 с.
2. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Шве́ц В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2012. – 672 с.
3. Середкина Е.В., Круглик С.И., Тесля В.Г. Кондиционирование подземных вод на геохимических барьерах // Материалы XVII Всероссийского совещания по подземным водам Востока России. – Красноярск, 2003. – 128 с.
4. Henry M., Jolivet J.P., Livage J. Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation // Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses. Structure and Bonding / R. Reisfeld (Eds.), C.K. Jørgensen (Eds.). – 1992. – Bd. 77. – S. 153–206.
5. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев Н.И. Физическая химия: 2 т. – М.: Высшая школа, 2001. – Т. 2. – 497 с.
6. Крайнов С.Р., Шве́ц В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
7. Рашкевич Е.И., Ющенко В.Д. Гидрохимические процессы окисления железа при внутрислоевой обработке подземной воды // Научно-технический прогресс в жилищно-коммунальном хозяйстве: сб. тр.; Институт жилищно-коммунального хозяйства НАН Беларуси. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 221–229.
8. Рашкевич Е.И., Ющенко В.Д. Механизм осаждения железа в процессе внутрислоевой обработки воды для малых населенных пунктов Республики Беларусь // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F, Строительство. Прикладные науки. – 2026. – № 1(44). – С. 78–84. DOI: 10.52928/2070-1683-2026-44-1-78-84.
9. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 160 с.
10. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
11. Schwertman U., Thalmann H. The influence of Fe (II), Si, and pH on the Donation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl_2 solutions // Clay. Minerals. – 1976. – Vol. 11, Iss. 3. – P. 189–200.
12. Кудельский А.В., Пашкевич В.И. Региональная гидрогеология и геохимия подземных вод Беларуси. – Минск: Беларуская навука, 2014. – 261 с.
13. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы равновесие. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
14. Драйвер Дж. Геохимия природных вод / Пер. с англ.; под ред. д-ра геол.-мин. наук С.И. Смирнова. – М.: Мир, 1985. – 436 с.
15. Фрог Б.Н., Первов А.Г. Водоподготовка: учеб. для вузов. – М.: АСВ, 2015. – 512 с.

REFERENCES

1. Kudel'skij, A.V. (2017). *Gidrogeologija i mineralnye vody Belarusi*. Minsk: Belaruskaja navuka. (In Russ).
2. Krajnov, S.R., Ryzenko, B.N., & Shvec, V.M. (2012). *Geohimija podzemnyh vod. Teoreticheskie, prikladnye i jekologicheskie aspekty*. Moscow: Nauka (In Russ).
3. Seredkina, E.V., Kruglik, S.I., & Teslja, V.G. (2003). Kondicionirovanie podzemnyh vod na geohimicheskikh bar'erah. *Materialy XVII Vserossijskogo soveshhanija po podzemnym vodam Vostoka Rossii*, 128. (In Russ).
4. Henry, M. & Jolivet, J.P., & Livage, J. (1992). Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses. Structure and Bonding*, 77, 153–206. (In German).
5. Krasnov, K.S., Vorob'ev, N.K., & Godnev, N.I. (2001). *Fizicheskaja himija: v 2 t. T 2*. M.: Vysshaja shkola. (In Russ).
6. Krajnov, S.R., & Shvec, V.M. (1987). *Geokhimiya podzemnykh vod khozyaistvenno-pit'evogo naznachenija*. M.: Nedra (In Russ).
7. Rashkevich, E.I., & Yushchenko, V.D. (2023). Hidrohimicheskie processy okislenija zheleza pri vnutriplostovoj obrabotke podzemnoj vody. In *Nauchno-tehnicheskij progress v zhilishhno-kommunal'nom hozjajstve: sb. tr.*; Institut zhilishhno-kommunal'nogo hozjajstva NAN Belarusi (221–229). Minsk, BG TU. (In Russ).
8. Rashkevich, E.I., & Yushchenko, V.D. (2026). Mehanizm osazhdenija zheleza v processe vnutriplostovoj obrabotki vody dlja malyh naselennykh punktov Respubliki Belarus'. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya F, Stroitel'stvo. Prikladnye nauki [Herald of Polotsk State University. Series F, Civil engineering. Applied sciences]*, 1(44), 78–84. DOI: 10.52928/2070-1683-2026-44-1-78-84. (In Russ., abstr. in Engl.).
9. Nikoladze, G.I. (1978). *Obezzhelezivanie prirodnih i oborotnyh vod*. Moscow: Strojizdat. (In Russ).
10. Zolotova, E.F., & Ass, G.Ju. (1975). *Ochistka vody ot zheleza, marganca, ftora i serovodoroda*. Moscow: Strojizdat. (In Russ).
11. Schwertman, U., & Thalmann, N. (1976). The influence of Fe (II), Si, and pH on the Donation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl_2 solutions. *Clay. Minerals*, 11(3), 189–200.

12. Kudel'skij, A.V., & Pashkevich, V.I. (2024). *Regional'naja gidrogeologija i geohimija podzemnyh vod Belarusi*. Minsk: Belarus-kaja navuka. (In Russ).
13. Garrels, R.M., & Krajst, Ch.L. (1968). *Rastvory, mineraly ravnovesie*. Moscow: Mir. (In Russ).
14. Driver, Dzh., & Smirnova, S.I. (Eds.). (1985). *Geohimija prirodnyh vod*. Moscow: Mir. (In Russ).
15. Frog, B.N., & Pervov, A.G. (2015). *Vodopodgotovka: ucheb. dlja vuzov*. Moscow: ASV. (In Russ).

Поступила 02.07.2026

**FEATURES OF COMBINED OXIDATION AND PRECIPITATION OF IRON AND MANGANESE
DURING INTRAPLASTIC TREATMENT OF WATER
IN SMALL SETTLEMENTS OF THE REPUBLIC OF BELARUS**

H. RASHKEVICH, V. YUSHCHENKO

(Vitebsk Regional Municipal Unitary Enterprise of water supply and sewage “Vitebskoblvodokanal”)

The article describes the joint hydrochemical precipitation of iron and manganese during in-situ treatment of groundwater on fine-grained sands for small settlements' water supply systems.

Keywords: *subterra in-situ treatment method for underground water, water quality, technology, and hydrochemical features of iron and manganese precipitation.*