

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.09.105>

УДК [628.161.2: 661.871+546.72]66.067.124

**Т.Ю. Дульнева**

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ

E-mail: t\_dulneva@ukr.net

## Сумісне очищення води від сполук феруму та мангану мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів

*Представлено академіком НАН України В.В. Гончаруком*

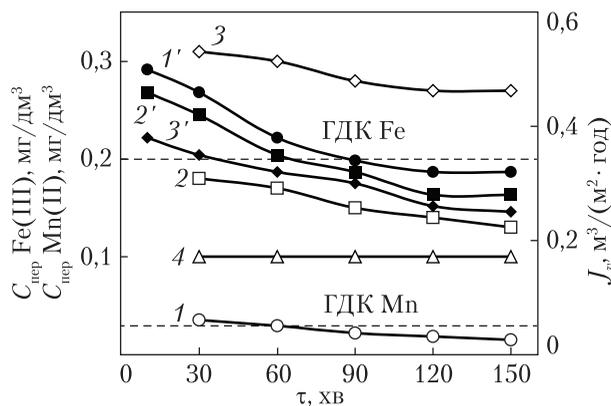
*Показано високу ефективність процесу сумісного очищення води від сполук Fe(III) і Mn(II) модифікованою ними в динамічному режимі мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів і обґрунтовано стеричний механізм її дії, який базується на різниці розмірів пор мембрани і частин сполук Fe(III) і Mn(II). Таке модифікування збільшувало затримувальну здатність керамічної мембрани до сполук Mn(II). Досліджено вплив різних технологічних факторів на характеристики цього процесу. Виявлено негативний вплив хлоридів на затримувальну здатність такої модифікованої мембрани та нівелювальну роль у цьому процесі самоутвореної динамічної мембрани. Встановлено, що одночасно очищати досліджувану мембраною воду від сполук Fe(III) і Mn(II) до їх ГДК у питній воді доцільно при вихідній концентрації Fe(III) і Mn(II) до 42,3 і 4,0 мг/дм<sup>3</sup> відповідно, рН<sub>вих</sub> 8,3–8,4, робочому тиску 1,0 МПа і тривалості експерименту 120 хв.*

**Ключові слова:** мікрофільтрація, керамічна мембрана, динамічне модифікування, сполуки Fe(III) і Mn(II).

Як відомо [1, 2] основним джерелом питного водопостачання населення України є поверхневі і підземні води, але існують причини, що створюють проблеми щодо використання цих вод для питних цілей. Одна з них полягає в наявності в природних водах сполук Fe(III) і Mn(II). Для вилучення їх із води використовують спрощену аерацію з подальшим фільтруванням крізь піщану загрузку [3], однак цим методом не завжди вдається очистити воду від сполук Fe(III) до їх гранично допустимої концентрації (ГДК), яка становить 0,2 мг/дм<sup>3</sup> у питній воді [4]. Очищення води від сполук Mn(II) до рівня питного водопостачання (0,05 мг/дм<sup>3</sup>) [4] є ще складнішим.

До перспективних методів вилучення з води сполук Mn(II) належать сорбційні процеси з використанням природних матеріалів і штучних сорбентів [5, 6]. Істотне обмеження застосування таких загрузок пов'язано з необхідністю їх регенерації хімічними реагентами, зокрема перманганатом калію, або високою вартістю сорбентів. У зв'язку з цим розробка

© Т.Ю. Дульнева, 2019



**Рис. 1.** Вплив тривалості ( $\tau$ ) процесу очищення на концентрацію Mn(II) і Fe(III) в пермеаті —  $C_{\text{пер}}$  Mn(II) (1–3),  $C_{\text{пер}}$  Fe(III) (4) і питому продуктивність ( $J_v$ ) мембрани (1'–3') при вихідній концентрації  $C_{\text{вих}}$  Mn(II), мг/дм<sup>3</sup>: 0,2 (1, 1'); 0,4 (2, 2') і 0,6 (3, 3'). Горизонтальні штрихові лінії відповідають ГДК Mn(II) і Fe(III) у питній воді

нових ефективніших процесів очищення води від сполук Fe(III) і Mn(II) є надто важливою й актуальною. Для вирішення такої проблеми нами запропоновано використовувати вітчизняні керамічні мембрани.

Мета даного дослідження полягала у вивченні ефективності процесу сумісного очищення води від сполук Fe(III) і Mn(II) модифікованою мікрофільтраційною керамічною мембраною із глинистих мінералів.

**Матеріали та методи.** Дослідження проведено на дослідній баромембранній установці, що працювала в проточно-рециркуляційному режимі та містила трубчасту керамічну мембрану з глинистих мінералів, яка розроблена в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України [7]. Мембрана знаходилася в робочій комірці установки і мала робочу довжину, зовнішній і внутрішній діаметри відповідно 95,3; 10,5 і 5,0 мм.

Моделльні розчини готували з використанням солей FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O і MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Вміст іонів Fe(III) і Mn(II) у вихідних розчинах і очищеній воді (пермеаті) визначали відповідно колориметрично на КФК-2МП з сульфосаліциловою кислотою [8] та методом атомно-абсорбційної спектроскопії [9] на приладі С-115М.

Розділові характеристики мембрани — коефіцієнт затримки іонів ( $R$ ) і її питому продуктивність ( $J_v$ ) — розраховували згідно з [10].

**Результати та їх обговорення.** З аналізу одержаних даних (рис. 1, криві 1–3) випливає, що зі збільшенням тривалості  $\tau$  процесу очищення розчину, який містив одночасно сполуки Fe(III) і Mn(II) з вихідною концентрацією  $C_{\text{вих}}$  Fe(III) = 9,33 мг/дм<sup>3</sup> і  $C_{\text{вих}}$  Mn(II) = 0,2; 0,4 і 0,6 мг/дм<sup>3</sup>, при рН<sub>вих</sub> = 7,0 і робочому тиску  $P$  = 1,0 МПа зменшувалася концентрація мангану в пермеаті ( $C_{\text{пер}}$  Mn(II)). При цьому чим більшим було значення  $C_{\text{вих}}$  Mn(II), тим вищим було значення  $C_{\text{пер}}$  Mn(II). Норма ГДК мангану в питній воді була досягнута при нейтральному значенні рН<sub>вих</sub> розчину тільки при  $C_{\text{вих}}$  Mn(II) = 0,2 мг/дм<sup>3</sup> і  $\tau$  > 45 хв (див. рис. 1, крива 1). За аналогічних умов протягом всього експерименту значення  $C_{\text{пер}}$  Fe(III) було нижчим, ніж ГДК феруму в питній воді (див. рис. 1, крива 4).

Такий характер отриманих кривих можна пояснити стеричним механізмом дії керамічної мембрани, що ґрунтується на різниці розмірів її пор і частинок сполук Fe(III) і Mn(II), які утворюються при рН<sub>вих</sub> = 7,0. Очевидно, частинки гідроксисполук Fe(III) мали більший розмір, ніж частинки сполук Mn(II), тому вони краще затримувалися мембраною, закупорюючи пори, і формували на її поверхні модифікаційний шар у вигляді так

званої самоутворюваної динамічної мембрани (ДМ). Про це свідчить також зменшення питомої продуктивності ( $J_v$ ) мембрани на початку процесу, а потім встановлення практично постійних їх значень (див. рис. 1, криві 1'–3').

У випадку очищення розчинів з  $C_{\text{вих Mn(II)}} = 0,4 \text{ мг/дм}^3$  зі збільшенням  $C_{\text{вих Fe(III)}}$  від 11,6 до 46,3 мг/дм<sup>3</sup> при  $\text{pH}_{\text{вих}} = 7,0$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$  і  $\tau = 120,0 \text{ хв}$  значення  $C_{\text{пер Mn(II)}}$ , хоча і зменшувалося, але не досягало ГДК Mn(II) у питній воді (рис. 2, крива 1). Це свідчить про недостатню ефективність за даних умов процесу окиснення мангану з утворенням твердої фази  $\text{MnO}_2$  внаслідок каталітичної дії гідроксиду феруму. Показано [11], що за умов сумісного осадження феруму та мангану рентгеноаморфні осадки їх гідроксиду починали формуватися вже при  $\text{pH} = 6,7 \div 7,0$ , інтенсивно осаджуватись при  $\text{pH} = 8,0 \div 8,2$ , а повне осадження мангану досягалося при  $\text{pH} = 8,9$ . Як видно з рис. 2, крива 2, значення  $C_{\text{пер Fe(III)}}$  було постійним ( $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ) і нижчим за ГДК іонів Fe(III) у питній воді, що відповідало стеричному механізму дії мембрани. При цьому значення  $J_v$  мембрани дещо зменшувалося (див. рис. 2, крива 3), що свідчило про формування з підвищенням  $C_{\text{вих Fe(III)}}$  товстішого модифікаційного шару з більшим гідравлічним опором.

Оскільки розміри частинок сполук Fe(III) і Mn(II) залежать від pH розчинів [11], доцільно було вивчити їх вплив на розділові властивості керамічних мембран з глинистих мінералів. Згідно з одержаними даними (рис. 3, крива 1), з підвищенням  $\text{pH}_{\text{вих}}$  в інтервалі значень 5,5–8,4 при  $C_{\text{вих Mn(II)}} = 0,84 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{вих Fe(III)}} = 46,7 \text{ мг/дм}^3$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$  і  $\tau = 120,0 \text{ хв}$  зменшувався показник  $C_{\text{пер Mn(II)}}$ , який при  $\text{pH}_{\text{вих}} = 8,3 \div 8,4$  досягав ГДК Mn(II) у питній воді. Це свідчило про утворення при даних значеннях  $\text{pH}_{\text{вих}}$  крупніших частинок сполук Mn(II), щодо яких модифікаційний шар виявляв більшу затримувальну здатність. Значення  $C_{\text{пер Fe(III)}}$  зменшувалося від 0,3 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> зі збільшенням  $\text{pH}_{\text{вих}}$  розчину від 5,0 до 6,5; в подальшому воно залишалось практично постійним і було меншим за ГДК іонів Fe(III) у питній воді, що пов'язано з більшим розміром частинок сполук Fe(III) за таких умов (див. рис. 3, крива 2). При цьому зростання у даному випадку показника  $J_v$  мембрани можна пояснити більшим розміром пор модифікаційного шару (див. рис. 3, крива 3).

Встановлено, що у разі очищення розчину, що містив  $4,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mn(II)}$  і  $42,4 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe(III)}$  ( $\text{pH}_{\text{вих}} = 8,4$  і  $\tau = 120,0 \text{ хв}$ ), значення  $J_v$  мембрани практично лінійно зростало від

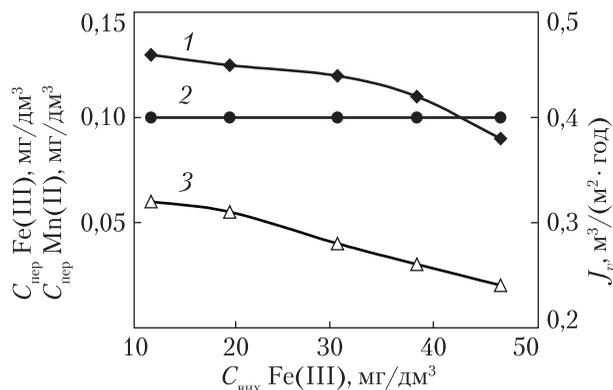


Рис. 2. Залежність значень  $C_{\text{пер Mn(II)}}$  (1),  $C_{\text{пер Fe(III)}}$  (2) і  $J_v$  мембрани (3) від  $C_{\text{вих Fe(III)}}$

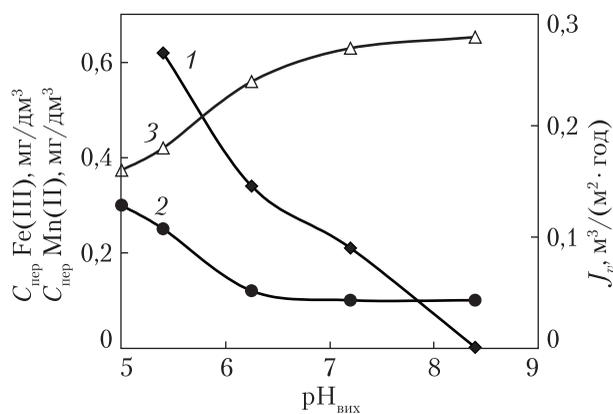


Рис. 3. Залежність значень  $C_{\text{пер Mn(II)}}$  (1),  $J_v$  мембрани (2) і  $C_{\text{пер Fe(III)}}$  (3) від  $\text{pH}_{\text{вих}}$  вихідних розчинів

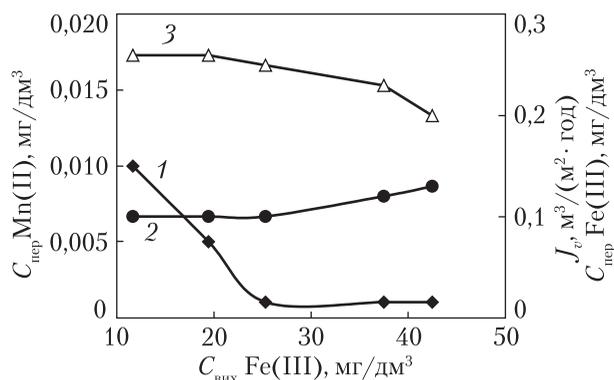


Рис. 4. Вплив  $C_{вих} Fe(III)$  на значення  $C_{пер} Mn(II)$  (1),  $C_{пер} Fe(III)$  (2) і  $J_v$  мембрани (3)

$C_{вих} Fe(III) = 49,8 \text{ мг/дм}^3$ ,  $pH_{вих} = 8,4$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$  і  $\tau = 150,0 \text{ хв}$  було досягнуто ГДК  $Fe(III)$  і  $Mn(II)$  у питній воді. При цьому значення  $R_{Fe(III)}$  було максимальним (99,9 %),  $R_{Mn(II)}$  – дещо меншим (99,2–99,8 %), а  $J_v$  мембрани змінювалося незначно. Одержані результати можна пояснити такими ж причинами, як і в попередніх експериментах.

Як свідчать дані рис. 4, крива 1, зі збільшенням  $C_{вих} Fe(III)$  розчину при  $C_{вих} Mn(II) = 4,0 \text{ мг/дм}^3$ ,  $pH_{вих} = 8,4$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$  і  $\tau = 120,0 \text{ хв}$  значення  $C_{пер} Mn(II)$  спочатку дещо зменшувалося, а потім практично не змінювалося, залишаючись нижче за ГДК  $Mn(II)$  у питній воді. Деяке зниження  $J_v$  мембрани (див. рис. 4, крива 3) можна пояснити збільшенням

0,11 до 0,24  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  зі збільшенням  $P$  від 0,4 до 1,0 МПа, а потім практично не змінювалося. Це свідчило про усадження утвореного на поверхні керамічної мембрани динамічного модифікаційного шару із частинок сполук  $Fe(III)$  і  $Mn(II)$ , які затримувалися нею. За таких умов значення  $C_{пер} Fe(III)$  і  $C_{пер} Mn(II)$  досягли їх ГДК у питній воді. На підставі отриманих результатів за робочий було прийнято тиск  $P = 1,0 \text{ МПа}$ .

Як видно із табл. 1, в інтервалі значень  $C_{вих} Mn(II)$  від 0,6 до 4,0  $\text{мг/дм}^3$  при

Таблиця 1. Вплив вихідної концентрації  $C_{вих} Mn(II)$  на показники  $C_{пер} Mn(II)$ ,  $C_{пер} Fe(III)$ ,  $R_{Mn(II)}$ ,  $R_{Fe(III)}$  та  $J_v$  мембрани

$C_{вих} Fe(III)$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{пер} Mn(II)$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{пер} Fe(III)$ , мг/дм <sup>3</sup>	$R_{Mn(II)}$ , %	$R_{Fe(III)}$ , %	$J_v$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·год)
0,60	0,001	0,1	99,8	99,9	0,19
0,84	0,005	0,1	99,8	99,9	0,17
3,50	0,02	0,1	99,4	99,9	0,16
4,0	0,05	0,1	99,2	99,9	0,16

Таблиця 2. Залежність значень  $C_{пер} Mn(II)$ ,  $R_{Mn(II)}$  і  $J_v$  мембрани від тривалості ( $\tau$ ) процесу очищення розчину, що містив  $Mn(II)$  і  $Fe(III)$  без та з додаванням іонів  $Cl^-$

$\tau$ , хв	$C_{пер} Mn(II)$ , мг/дм <sup>3</sup>		$R_{Mn(II)}$ , %		$J_v$ , м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·год)	
	Без добавки $Cl^-$	З добавкою $Cl^-$	Без добавки $Cl^-$	З добавкою $Cl^-$	Без добавки $Cl^-$	З добавкою $Cl^-$
30	0,030	—	99,3	—	0,25	—
60	0,020	0,12	99,5	97,1	0,23	0,20
90	—	0,07	—	98,3	0,22	0,19
120	0,012	0,02	99,7	99,5	0,20	0,18
150	0,012	0,02	99,7	99,5	0,19	0,18

товщини модифікаційного шару і в результаті цього підвищенням гідравлічного опору. Висока затримувальна здатність мембрани до сполук Fe(III) обумовлена, як і в попередніх експериментах, стеричним механізмом її дії.

Встановлено (табл. 2), що зі збільшенням тривалості ( $\tau$ ) процесу очищення розчину, який містив  $4,1 \text{ мг/дм}^3$  Mn(II) і  $42,3 \text{ мг/дм}^3$  Fe(III), при  $\text{pH}_{\text{вих}} = 8,4$  і  $P = 1,0$  МПа значення  $C_{\text{пер}} \text{ Mn(II)}$  зменшувалося і досягало в діапазоні досліджуваного інтервалу  $\tau$  ГДК Mn(II) у питній воді. Однак з додаванням у цей же розчин NaCl з концентрацією іонів  $\text{Cl}^-$   $100 \text{ мг/дм}^3$  за аналогічних умов очищення розчину значення  $C_{\text{пер}} \text{ Mn(II)}$  збільшувалося, що свідчило про негативний вплив іонів  $\text{Cl}^-$  на формування частинок сполук Mn(II), а отже, і на затримувальну здатність мембрани. На підставі одержаних результатів (табл. 2) можна зробити висновок, що з підвищенням у розчині концентрації іонів  $\text{Cl}^-$  значення  $C_{\text{пер}} \text{ Mn(II)}$ , хоча і зростало, однак завдяки формуванню на поверхні керамічної мембрани самоутворюваної ДМ із частинок сполук Fe(III) і Mn(II) воно за даних умов було нижчим, ніж ГДК Mn(II) у питній воді. За аналогічних умов значення  $C_{\text{пер}} \text{ Fe(III)}$  було завжди на рівні ГДК Fe(III) у питній воді відповідно до стеричного механізму дії мембрани.

Таким чином, показано високу ефективність процесу сумісного очищення води від сполук Fe(III) і Mn(II) модифікованою ними в динамічному режимі мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів і обґрунтовано стеричний механізм її дії. Встановлено, що в результаті такого модифікування збільшувалася затримувальна здатність керамічної мембрани до сполук Mn(II). Досліджено вплив різних технологічних факторів на характеристики цього процесу. Виявлено негативний вплив хлоридів на затримувальну здатність такої модифікованої мембрани та нівелювальну роль у цьому процесі самоутворюваної ДМ. Встановлено, що одночасно очищати досліджуваною мембраною воду від сполук Fe(III) і Mn(II) до їх ГДК у питній воді доцільно при вихідній концентрації Fe(III) і Mn(II) відповідно до  $42,3$  і  $4,0 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{вих}} 8,3 \div 8,4$ , робочому тиску  $1,0$  МПа і тривалості експерименту  $120$  хв.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды: Гончарук В.В. (ред.). Киев: Наук. думка, 2005. 400 с.
2. Белоусова А.П. Качество подземных вод: современные подходы к оценке. Москва: Наука, 2001. 339 с.
3. Орлов В.О. Знезалізнення підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням. Рівне: НУВГП, 2008. 158 с.
4. ДСТУ 7525: 2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ, 2014. 26 с.
5. Мамченко А.В., Савченко О.А., Чернова Н.Н., Якупова И.В. Очистка подземных вод от соединений марганца с использованием природного сорбента-катализатора. *Химия и технология воды*. 2012. **34**, № 4. С. 285–295.
6. Минаева Л.А., Дударев В.И. Современные методы деманганации природных и сточных вод. *Иzv. ВУЗОВ. Прикл. химия и биотехнология*. 2014. № 5. С. 78–81.
7. ТУ У 29.2-05417348-014:2014. Мембрани керамічні “Керама”. Київ, 2015. 17 с.
8. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Москва: Химия, 1973. 376 с.
9. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Донецк, 2003. 327 с.
10. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 143 с.

11. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Москва: Мир, 1999. 513 с.
12. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия марганца в процессах гипергенеза: обзор. *Биосфера*. 2013. 5, № 1. С. 21–36.

Надійшло до редакції 06.06.2019

## REFERENCES

1. Goncharuk, V. V. (Ed.). (2005). Ecological aspects of modern technologies for the protection of the aquatic environment. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
2. Belousov, A. P. (2001). Groundwater quality: modern approaches to assessment. Moscow: Nauka (in Russian).
3. Orlov, V. O. (2008). Disinfection of groundwater by aeration and filtration. Rivne: NUVGP (in Ukrainian).
4. DSTU 7525: 2014. Drinking water. Requirements and methods of quality control. Kyiv, 2014 (in Ukrainian).
5. Mamchenko, A. V., Savchenko, O. A., Chernova, N. N. & Yakupova, I. V. (2012). Groundwater purification from manganese compounds using a natural sorbent-catalyst. *Khimiya i tekhnologiya vody*, 34, No. 4, pp. 285-295 (in Russian).
6. Minaeva, L. A. & Dudarev, V. I. (2014). Modern methods of natural and waste water demanganization. *Izv. VUZOV. Prikl. Khimiya i Biotekhnologiya*, No. 5, pp. 78-81 (in Russian).
7. TU U 29.2-05417348-014: 2014 "Kerama" ceramic membranes. Kyiv, 2015 (in Ukrainian).
8. Lurie, Yu. Yu. (1973). Unified methods of water analysis. Moscow: Khimiya (in Russian).
9. Alesasova, A. S., Rokun, A. N. & Shevchuk, I. A. (2003). Analytical atomic absorption spectroscopy. Donetsk (in Russian).
10. Kocharov, R. G. (2007). Theoretical foundations of reverse osmosis. Moscow: RHTU im. D.I. Mendeleeva (in Russian).
11. Mulder, M. (1999). Introduction to membrane technology. Moscow: Mir (in Russian).
12. Yudovich, Ya. E. & Ketris, M. P. (2013). Manganese geochemistry in hypergenesis processes: review. *Biosfera*, 5, No. 1, pp. 21-36 (in Russian).

Received 06.06.2019

Т.Ю. Дутьнева

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев  
E-mail: t\_dulneva@ukr.net

## СОВМЕСТНАЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНОЙ ИЗ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Показана высокая эффективность процесса совместной очистки воды от соединений Fe(III) и Mn(II) модифицированной ими в динамическом режиме микрофильтрационной керамической мембраной из глинистых минералов и обоснован стерический механизм ее действия, базирующийся на разности размеров пор мембраны и частиц соединений Fe(III) и Mn(II). Такое модифицирование увеличивало задерживающую способность керамической мембраны к соединениям Mn(II). Исследовано влияние различных технологических факторов на характеристики этого процесса. Выявлено отрицательное влияние хлоридов на задерживающую способность такой модифицированной мембраны и нивелирующая роль в этом процессе самообразующейся динамической мембраны. Установлено, что одновременно очищать исследуемой мембраной воду от соединений Fe(III) и Mn(II) до их ПДК в питьевой воде целесообразно при исходной концентрации Fe(III) и Mn(II) до 42,3 и 4,0 мг/дм<sup>3</sup> соответственно, рН<sub>исх</sub> 8,3–8,4, рабочем давлении 1,0 МПа и продолжительности эксперимента 120 мин.

**Ключевые слова:** микрофильтрация, керамическая мембрана, динамическое модифицирование, соединения Fe(III) и Mn(II).

*T.Yu. Dulneva*

A.V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry  
and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv  
E-mail: t\_dulneva@ukr.net

JOINT WATER PURIFICATION FROM IRON  
AND MANGANESE COMPOUNDS BY MICROFILTRATION  
CERAMIC MEMBRANE MADE OF CLAY MINERALS

The high efficiency of the process of joint water purification from Fe(III) and Mn(II) compounds modified by them in the dynamic mode by a microfiltration ceramic membrane made of clay minerals is shown, and the steric mechanism of its action based on the difference in the pore sizes of the membrane and particles of Fe(III) and Mn(II) compounds is justified. It has been established that such modification increased the retention capacity of the ceramic membrane to Mn(II) compounds. The influence of various technological factors on the characteristics of this process is studied. The negative effect of chlorides on the retention capacity of such modified membrane and a levelling role in this process of self-forming DM has been revealed. It has been established that the simultaneous purification of water from Fe(III) and Mn(III) compounds to their MPC in drinking water is expedient at the initial concentration of Fe(III) and Mn(II), respectively, up to 42.3 and 4.0 mg/dm<sup>3</sup>, pH 8.3–8.4, operating pressure of 1.0 MPa, and a duration of the experiment of 120 min.

**Keywords:** *microfiltration, ceramic membrane, dynamic modification, compounds of Fe(III) and Mn(II).*