

Изучены особенности миграции главных ионов в водных объектах на территории Северного горно-обогатительного комбината (Кривбасс). Установлено, что технофильными элементами в поверхностных водах на данной территории являются хлор- и сульфат-ионы, ионы натрия. Миграционные свойства макрокомпонентов в поверхностных водах определяются их близостью к хвостохранилищу СевГОК и сбросом из него высокоминерализованных вод в реку Саксагань.

Ключевые слова: *главные ионы, поверхностные воды, месторождения железных руд, техногенная метаморфизация, коэффициент водной миграции.*

Influence of ore mining and processing industry on migratory properties of main ions in surface-water

Sherstyuk N.P.

The features of hydrochemical objects are studied on territory of the North mining-concentration combine (Cryvbass). It is set that by origin of technical elements in surface-water there are chlorine- and sulphate-ions on this territory, ions of sodium. Migratory properties of macrocomponents in surface-water are determined by their closeness to repository of waste water NorthMCC (North mining-concentration combine) and upcast from him higher mineralization waters in the river of Saksagan.

Keywords: *main ions, superficial water, deposit of iron-stones, technogenic metamorphoses, coefficient of aquatic migration.*

Надійшла до редколегії 08.11.2010

УДК 556.56.3/4

Осадча Н.М., Чернишова Л.О.

Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут, м. Київ

СОРБЦІЯ ГУМУСОВИХ КИСЛОТ ЗАВИСЛИМИ РЕЧОВИНАМИ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД

Ключові слова: *гумінові кислоти, фульвокислоти, зависі, сорбція, поверхневі води*

Постановка та актуальність проблеми. Дослідження форм знаходження гумусових речовин (ГР) у поверхневих водах басейну Дніпра показало, що значна їхня частина мігрує у складі завислих форм [16, 17], кількісний склад яких визначається надходженням еродованих частинок з поверхні водозбору, а також перебігом внутріводоймових сорбційних процесів у системі “вода – завислі речовини”.

Вивченню взаємодії ГР на межі розподілу тверда фаза – розчин у ґрунтах приділялося чимало уваги, що знайшло своє відображення у низці публікацій [15, 18]. Встановлено, що процес адсорбції відбувається за рахунок хімічної взаємодії з утворенням ковалентних, водневих та координаційних зв'язків, яка має незворотний характер і зростає із збільшенням температури, а також фізичної за типом диполь – диполь та електростатичної взаємодії. Цей тип взаємодії є зворотним і зменшується із збільшенням температури.

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2010. – Т.4(21)

Адсорбція із розчинів – складний процес, який залежить від взаємодії молекул адсорбента і адсорбата, а також від взаємодії молекул розчиненої речовини між собою. Стан іонообмінної рівноваги між твердою та рідкою фазами характеризується за допомогою ізотерми адсорбції, яка є функцією енергії взаємодії молекул розчину з адсорбентом та енергії гідратації молекул речовини у водному розчині [5, 6]. Експериментально отримані залежності кількості адсорбату від його рівноважної концентрації у розчині апроксимують за допомогою різних рівнянь, серед яких найпоширенішими є рівняння Ленгмюра та Фрейндліха.

Згідно теорії Ленгмюра всі активні центри енергетично однорідні і незалежні, кожен з них може взаємодіяти лише з однією молекулою адсорбату. Спрощення, прийняті Ленгмюром, не завжди прийнятні у реальних умовах через неоднорідність адсорбційних центрів. У таких випадках ізотерма сорбції набуває більш складного вигляду. Дослідженнями Фрейндліха було показано, що за умов постійної температури число молекул адсорбованої речовини на одиницю маси адсорбента пропорційне рівноважній концентрації. Ця ізотерма є емпіричною і свідчить про ймовірність гетерогенності сорбційної поверхні.

Найактивнішу участь у сорбційних процесах беруть тонкодисперсні частинки ($<0,01$ мкм). Це пов'язано з великою площею їхньої поверхні, яка, наприклад, для монтморилоніту та вермикуліту коливається у межах 730–755 м²/г. Основним носіями функціональних груп на тонкодисперсних зависях поверхневих вод є глинисті мінерали, мінерали оксидів і гідроксидів Fe, Al та Mn, органічні речовини та органомінеральні сполуки. У лужних водах вагому роль можуть відігравати карбонати кальцію.

Процес сорбції розчинених форм ГР є важливим чинником, що контролює їхню наступну міграцію та седиментацію, тому дослідження взаємодії ГР із завислими частинками – актуальне завдання з огляду оцінки їхньої міграційної здатності та прогнозування поведінки ГР у водному розчині. Зважаючи на високий вміст у складі ГР функціональних груп, що визначають комплексоутворення з багатьма забруднювальними елементами, міжфазова поведінка ГР регулюватиме також і міграцію зазначених елементів.

З огляду на сказане, метою наших робіт було вивчення сорбційних характеристик ГР у системі “вода – завислі речовини” шляхом дослідження їхніх ізотерм сорбції.

Важливо зазначити, що ГР не лише сорбуються зависями, але й самі можуть слугувати сорбентами розчинених речовин, однак, у даній роботі розглядалася адсорбція на різноманітних носіях власне ГР.

Матеріали та методи дослідження. Сорбційні закономірності ГР встановлювалися експериментальним шляхом для 2-х основних типів носіїв: глинистих мінералів та гідроксидів феруму. За джерело глинистих мінералів брали донні відклади (ДВ) Кременчуцького водосховища. В літературі наведено дані по сорбції ГР окремими типами глинистих мінералів (ілітом, каолінітом, монтморилонітом та ін.) [2, 7], однак на сорбційні

характеристики значний вплив можуть чинити індивідуальні особливості окремих мінералів, наприклад їхня здатність до розширення міжпакетного проміжку. В той же час у складі пелітової та алевритової фракції зависей поверхневих вод наявні різні типи глинистих мінералів. Для отримання узагальнених сорбційних характеристик, за джерело глинистих мінералів були взяті донні відклади, що відображають усереднений склад мінеральних зависей. Для видалення сорбованих ГР вони попередньо були оброблені $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчином NaOH та промиті до відсутності OH⁻ груп у промивних водах. Після цього ДВ висушили, розтерли та просіяли через сито з діаметром вічка $0,01 \text{ мм}$.

Гідроксид феруму отримували безпосередньо перед початком дослідів. Для цього за постійного перемішування повільно додавали еквівалентні об'єми 1 моль/дм^3 розчинів NaOH та FeCl₃. Утворений осад гідроксиду феруму відмивали багаторазовою декантацією до відсутності Cl⁻ у промивних водах, відфільтрували та висушили при $105 \text{ }^\circ\text{C}$, а потім розтерли у ступці до отримання однорідної маси.

Як джерело ГР використовували концентрати розчинених гумінових (ГК) і фульвокислот (ФК), виділених із поверхневих вод басейну Дніпра. Процедура виділення та розділення описана у [14]. Концентрація базових розчинів становила: ФК – 310 мг/дм^3 , ГК – 129 мг/дм^3 .

Для дослідження ізотерм адсорбції ГР різними носіями було підготовлено по три паралельні серії ГК і ФК для кожного носія. Вміст ГР у досліджуваних розчинах змінювався у межах $7,0\text{--}310 \text{ мг/дм}^3$ для ФК та $0,3\text{--}129 \text{ мг/дм}^3$ для ГК.

Для забезпечення незалежності щільності поверхневого заряду комплексів від концентрації електроліту у якості розчинника використовували $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчин NaCl.

Важливим питанням вивчення сорбційних характеристик речовин є співвідношення твердої і рідкої фаз, оскільки від нього істотно залежить коефіцієнт розподілу. Для визначення цієї залежності було проведено лабораторні експерименти, на підставі чого розраховали коефіцієнт розподілу ГР між твердою і рідкою фазами (K_d), який для наважок твердої фази $0,1 \text{ мг}$, 1 мг , 2 мг та 10 мг змінювався у ряду 83 ; 7 ; 3 та $2 \text{ дм}^3/\text{г}$. Тобто збільшення співвідношення тверда фаза : вода приводить до зростання коефіцієнта розподілу ГР. Цей висновок є важливим також з точки зору сезонних характеристик процесу вимивання ГР з поверхні водозбору. У період весняного водопілля, коли водність досягає максимальних значень, буде спостерігатися максимальний перехід ГР до складу завислих форм.

На підставі проведених експериментальних робіт для забезпечення достатньої кількості сорбційних центрів приймали величину наважки твердого матеріалу не менше 10 мг , а співвідношення твердої і рідкої фаз не більшим за $1 : 10$, оскільки детектування концентрацій ГР у розчині проводили фотоколориметричним шляхом, важливо було забезпечити достатню чутливість визначень.

Тривалість експозиції становила 24 год. за постійного перемішування розчинів.

Беручи до уваги залежність сорбції ГР від рН середовища [2, 4, 10, 15, 21, 25], рН розчинів встановлювали на рівні 7,5 одиниць, що є характерною величиною для води дніпровських водосховищ. Ступінь іонізації ГК та ФК також сильно залежить від рН розчину і збільшується із його зростанням, що призводить до збільшення концентрації негативно заряджених аніонів і може вплинути на параметри сорбційної рівноваги.

Після контакту твердої і рідкої фази розчини відфільтрували через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм, у фільтраті визначали кількість ГР, що залишалась у фазі розчину, та його рН. За контроль правили чисті розчини ГР та наважки сорбенту, внесені у розчин NaCl. Кількісний вміст ГР визначали фотометрично [14]. Величину сорбції ($C_{\text{сорб}}$) розраховували за формулою: $C_{\text{сорб}} = (C - C_{\text{рівн}}) V/m$, де C і $C_{\text{рівн}}$ відповідно початкова і рівноважна концентрація ГР, мг/дм³, V – об'єм розчину, дм³, m – маса сорбенту, г.

Після закінчення сорбційного експерименту тверда фаза була кількісно перенесена у колби, додано розчин 0,1 моль/дм³ NaCl, встановлено рН рівним 7,5. Після 24 год. перемішування визначали кількість десорбованих ГР.

Результати досліджень та їх обговорення.

Сорбція ГК глинистими мінералами.

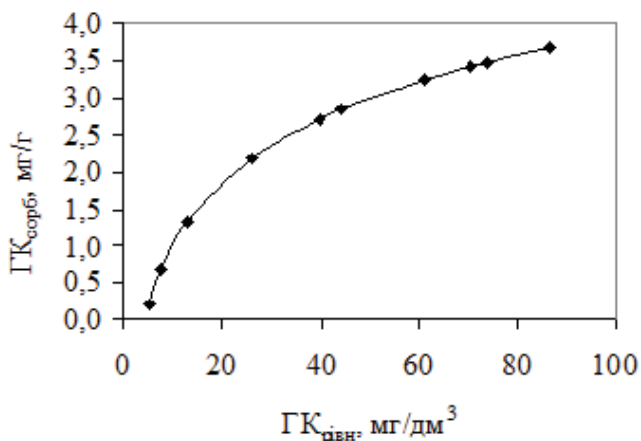


Рис. 1. Ізотерма сорбції ГК донними відкладами із водного розчину (рН=7,5)

Опис рівноваги взаємодії твердої і рідкої фаз зводиться до виведення рівняння ізотерми іонообмінної реакції та визначення констант міжфазового обміну.

Отримана нами ізотерма сорбції ГК глинистими мінералами, якими були донні відклади Кременчуцького водосховища, має параболічну L-форму з явно вираженою зоною насичення (рис. 1).

На початковій ділянці ізотерми сорбції (рис. 1) кількість сорбованих і розчинених форм ГК практично пропорційна. Отже при малих концентраціях ГК у розчині спостерігається кількісна сорбція, за абсолютними значеннями співвідношення сорбованих і розчинених форм становить 1 : 10.

Із збільшенням концентрацій ГК у розчині ізотерма сорбції прямує практично до насичення, а співвідношення сорбованих і розчинених форм зростає до 1:20. Зменшення адсорбції із зростанням концентрації речовини у

розчині може пояснюватися двома причинами. По-перше, поступовим зайняттям адсорбційних центрів на твердій поверхні, по-друге, зростанням взаємодії молекул розчиненої речовини між собою.

За даного діапазону концентрацій рівень сорбції ГК був близьким до максимального і становив 3,7 мг/г. Відповідно за рівня концентрації ГК у поверхневих водах їхня сорбція глинистими мінералами може досягати 0,05 мг/г.

Коефіцієнт розподілу ГК у досліджуваній системі змінювався у межах 0,04 – 0,1 $\text{дм}^3/\text{г}$ і залежав від кількісного співвідношення твердої і рідкої фаз. Найбільших значень він набував при співвідношенні зазначених показників 1 : 15 і поступово зменшувався при збільшенні співвідношення твердої і рідкої фаз. Між початковим вмістом ГК у розчині та величиною K_d спостерігалася обернена залежність. Отже, із збільшенням концентрації ГК їхня доступність до адсорбційних центрів глинистих мінералів зменшується.

Характер ізотерми адсорбції ГК свідчить, що у процесі сорбції утворюється мономолекулярний шар, тобто виконуються умови, закладені у теорію Ленгмюра. Такий тип сорбції характерний для речовин, які мають як гідрофільні, так і гідрофобні частини молекул, до яких відносяться ГР [9].

Константи сорбції визначали із застосуванням лінійних форм моделей Ленгмюра та Фрейндліха, а кількісні характеристики наведено у табл.1.

Сорбція ФК глинистими мінералами. Експериментальну ізотерму сорбції ФК донними відкладами показано на рис. 2.

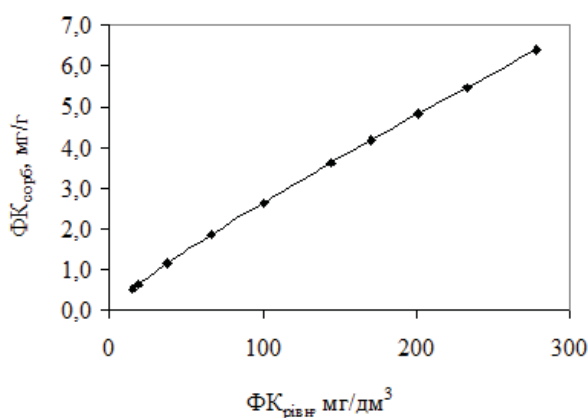


Рис. 2. Ізотерма сорбції ФК донними відкладами Кременчуцького водосховища із водного розчину (рН=7,5)

Для концентрацій ФК до 100 $\text{мг}/\text{дм}^3$ співвідношення сорбованих і завислих форм становило у середньому 1 : 30, а із зростанням вмісту ФК збільшилось до 1:40. Тобто сорбційні центри на поверхні глинистих мінералів поступово займаються ФК і зі збільшенням їхньої концентрації ізотерма прямує до насичення.

За досліджуваного діапазону концентрацій максимальної сорбції досягнуто не було, проте отримані дані показали, що за рівня концентрації ФК у поверхневих водах їхня сорбція глинистими мінералами не перевищуватиме 2,7 мг/г.

Для ФК також спостерігається збільшення їхньої сорбції із збільшенням концентрації у воді. Таким чином, в результаті зростання концентрації ФК внаслідок їхнього весняного змиву з поверхні водозбору, розчинені ФК можуть сорбуватися завислими формами глинистих мінералів.

Порівняно з ізотермою сорбції ГК, ізотерма сорбції ФК більш пропорційна, однак сорбційна здатність глинистих мінералів щодо ФК менша за такий же показник ГК.

Коефіцієнт розподілу (K_d) ФК у досліджуваній системі змінювався у межах 0,02 – 0,03 $\text{дм}^3/\text{г}$, що значно менше порівняно із ГК. Так же як і для ГК, величина K_d залежала від кількісного співвідношення твердої і рідкої фаз.

Найменших значень він набував при співвідношенні вказаних показників 1:40 і вище. Між початковим вмістом ФК у розчині та величиною K_d спостерігалася обернена залежність

На підставі отриманих експериментальних даних обчислено лінійні рівняння ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха, які наведено у табл.1.

Сорбція ГК гідроксидами феруму. Результати експериментального визначення ізотерми сорбції ГК гідроксидами феруму наведено на рис. 3, з якого видно, що на рівні досліджуваних концентрацій ізотерма має лінійну форму.

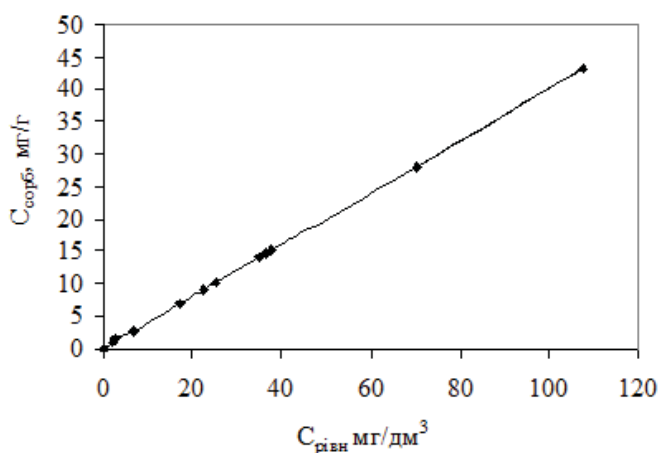


Рис. 3. Ізотерма сорбції ГК гідроксидами феруму із водного розчину ($\text{pH}=7,5$)

Зростання концентрацій розчинених форм ГК призводить до їхнього кількісного переходу до складу зависей, а кількість доступних місць на мінералі у процесі адсорбції залишається постійною.

За концентрації ГК у розчині 100 мг/дм^3 і більшої співвідношення сорбованих і розчинених форм становить $\geq 1:8$, а зі зниження вмісту розчинених ГК зазначене співвідношення звужується до 1:5.

За досліджуваного діапазону концентрації найбільший показник сорбції сягав 15,1 мг/г , однак, максимальної величини сорбції досягнуто не було.

Експериментальні дані дозволили обчислити рівняння адсорбції за моделями Ленгмюра і Фрейндліха (табл. 1).

За величини концентрації ГК у природних водах їхня сорбція гідроксидами феруму може досягати 1 мг/г .

Сорбція ФК гідроксидами феруму. Ізотерма адсорбції ФК гідроксидами феруму має типовий L-вигляд. На ділянці малих значень концентрації спостерігається пропорційна сорбція, а з їхнім збільшенням ізотерма виходить на плато (рис. 4).

За вмісту ФК 200 і більше мг/дм^3 співвідношення між сорбованими і розчиненими формами ФК становить 1 : 10, а при зменшенні концентрації ФК звужується до 1:5 – 1:4.

У досліджуваному діапазоні концентрацій максимальна сорбційна здатність тонкодисперсних гідроксидів феруму досягла близько 30 мг/г . За величини концентрації ФК у природних водах вона становитиме близько 19 мг/г .

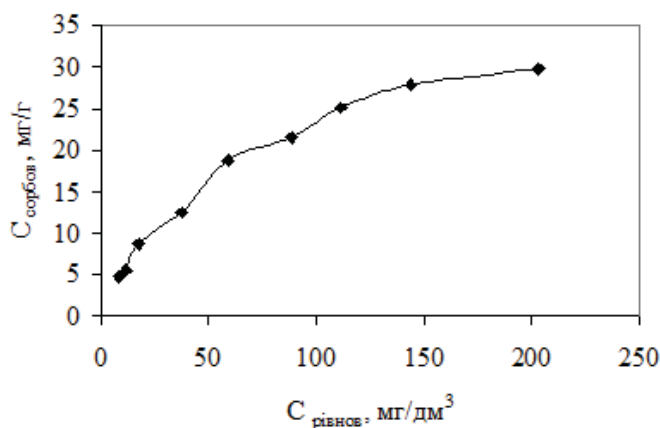


Рис. 4. Ізотерма сорбції ФК гідроксидами феруму із водного розчину (рН=7,5)

Коефіцієнт розподілу між сорбованою і розчиненою формою ФК за вивчених умов змінюється у межах $K_d = 0,15-0,58$, набуваючи максимальних значень за мінімального вмісту ФК.

Між початковим вмістом ФК у розчині та величиною K_d спостерігається обернена залежність.

Результати визначення констант рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха наведено у табл.

Таблиця. Константи рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха стосовно сорбції гумусових речовин глинистими мінералами та гідроксидами феруму

	Модель Ленгмюра			
	Донні відклади		Гідроксиди феруму	
	b	K_L	b	K_L
ГК	0,0003	510,8	0,001	439,2
ФК	0,029	1,051	0,049	12,76
	Модель Фрейндліха			
	Донні відклади		Гідроксиди феруму	
	K_F	N	K_F	N
ГК	0,028	0,8792	0,109	0,9369
ФК	0,020	0,8585	0,096	0,5887

Характер отриманих ізотерм для сорбції ГР як глинистими мінералами, так і гідроксидами феруму свідчить, що адсорбція відбувається за типом Ленгмюра.

Гідроксиди феруму порівняно з глинистими мінералами виявляють значно більшу здатність до сорбції ГР за обома теоретичними моделями. За моделлю Ленгмюра коефіцієнт максимальної адсорбції b для гідроксидів феруму перевищує аналогічний показник для донних відкладів для ГК у 3 рази, а для ФК – більше, ніж у 1,7 разів. Величина коефіцієнта Фрейндліха (K_F), що є кількісною мірою спорідненості сорбованого іону до поверхні сорбента, набуває для гідроксидів феруму у 4 рази більших значень порівняно з глинистими мінералами. Це також слугує підтвердженням більшої спорідненості ГР до $Fe(OH)_3$. Встановлено також високу спорідненість гідрофобної фракції ГР до аморфного $Al(OH)_3$ та гетиту [22].

Причина різної сорбційної здатності досліджуваних типів сорбентів стосовно ГР полягає у самій природі сорбційної активності.

ГР за рН поверхневих вод набувають негативного заряду (їх ξ -потенціал варіює у межах -26 – -15 мВ) внаслідок дисоціації карбоксильних і часткової дисоціації гідроксильних груп. Адсорбція іонів, як відомо, за відсутності значної взаємодії з поверхнею твердого тіла визначається їхнім зарядом [1].

Власне глинисті мінерали не здатні до сорбції аніонів на негативно заряджених планарних силосанових поверхнях. Проте розрив хімічних зв'язків в тетраедричних і октаедричних ланцюгах кристалів глинистих мінералів призводить до появи на бічних гранях гідроксильних груп, водень яких, за певних умов, може вступати у реакцію аніонного обміну [19, 20].

Максимальну здатність до утворення позитивного заряду мають мінерали групи каолініту, оскільки гідроксильні групи на сколах цих мінералів знаходяться у вершинах октаедрів, а число октаедричних сіток на одну сітку тетраедра у каолініті удвічі більше порівняно з трьохшаровими силікатами. Високу здатність до утворення позитивного заряду мають також і хлорити.

Крім того, у реакціях аніонного обміну можуть брати участь гідроксильні групи на поверхні глинистих мінералів. На бічних гранях і сколах глинистих мінералів також міститься значна кількість координаційно ненасичених катіонів Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , з якими активно взаємодіють ГР [20].

Важливим чинником у аніонному обміні слугує геометрія аніону по відношенню до геометрії структурних комірок глинистих мінералів, що дозволяє аніонам прилаштовуватись до країв частинок.

У роботі [8] показано, що адсорбція органічних аніонів відбувається на позитивно заряджених ділянках поверхні глинистих мінералів, представлених в основному алюмо-кисневими шарами. Дослідження сорбції ФК глинистими мінералами рентгенівським, колориметричним та термографічним методами дозволило встановити, що ФК сорбуються у відносно невеликій кількості і лише на зовнішній поверхні глинистих частинок [7]. Через великий розмір молекули та сферичну будову ГР не здатні проникати у міжпакетний простір глинистих мінералів і фіксуються на поверхні шляхом адгезії.

За рівних умов, аніонообмінна здатність глинистих мінералів значно менша порівняно з їхньою здатністю до обміну катіонами. Так, для ілліту ця величина складає 2,3 раза, а для монтморилоніту – 6,7 разів [3]. Цей факт і пояснює незначну сорбцію ГР глинистими мінералами. Про невисоку адсорбційну здатність аніонів глинистими мінералами свідчать також роботи інших авторів [10, 12, 23, 25]. Молекули ГР займають не всю поверхню глинистих мінералів, а розташовуються мозаїчно на найбільш активних місцях [13].

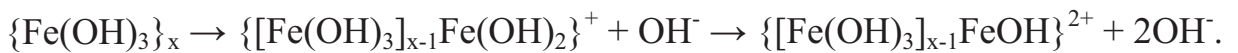
Полідисперсність ГР призводить до того, що у процесі сорбції на поверхні глинистих мінералів вони зазнають структурних змін. Дослідження твердої і рідкої фаз ГК методом ^{13}C ядерного магнітного резонансу (ЯМР) вперше показали, що ГК нерівномірно розподіляються під час адсорбції. Аліфатичні фракції адсорбуються переважно глинистими мінералами, в той час як ароматичні фракції залишаються у розчині. Результати, отримані ЯМР, було підтверджено вимірюванням показника (E_4 / E_6) [24].

На сорбцію ГР значний вплив чинять обмінні катіони. Найбільшу кількість ГР сорбують мінерали, насичені Fe^{3+} , Al^{3+} , далі йдуть мінерали, насичені Ca^{2+} та H^+ . Найбільшу кількість ГР глинисті мінерали сорбують у

кислому середовищі, коли зменшується негативний заряд молекули. Це знижує їхнє взаємне відштовхування з негативно зарядженими глинистими мінералами, а на сколах цих мінералів виникають позитивні заряди [13]. Найбільший вплив реакції середовища виявляється в концентрованіших розчинах ГР, коли до електростатичної взаємодії додається утворення асоціатів.

Сорбційна здатність до аніонів у гідроксидів Fe, Al, Mn пов'язана з наявністю на поверхні їхніх частинок структурних гідроксильних груп, які разом з металом або киснем формують кристалічну ґратку. У оксидів цих же металів на поверхню виходять структурні кисні, які у водному середовищі частково протоновані і перетворені у OH^- групи. Щільність поверхневих гідроксильних груп у гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) становить 2,6–16,8 / nm^2 . У ферригідриту (Fe_2O_3) та гіббситу $\text{Al}(\text{OH})_3$ – відповідно 5–22/ nm^2 та 2–12 / nm^2 .

Схематично взаємодію колоїдних частинок оксидів феруму та алюмінію у слабкокислих розчинах можна описати рівнянням, з якого видно, що колоїдні частинки набувають позитивного заряду [18]:



Особливістю заряду, спричиненого наявністю гідроксильних груп, є його залежність від величини рН поверхні. В кислому середовищі поверхня оксидів і гідроксидів протонувана, внаслідок чого набуває позитивного заряду, а в лужному, навпаки, поверхня депротонувана і заряджена негативно. В зв'язку із сказаним для досліджуваних мінералів важливим показником є точка нульового заряду – значення рН, за якого загальний заряд дорівнює 0 ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$). Для таких широко розповсюджених гідроксидів і оксидів як гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гіббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ та гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ змінюється у межах 8,5–9,0, що свідчить про їхню здатність до поглинання аніонів у всьому діапазоні рН поверхневих вод. В умовах, коли рН поверхневих вод $> \text{pK}_a$, і карбоксильні групи ГР набувають негативного заряду, а поверхневі гідроксильні групи мінералів оксидів і гідроксидів феруму та алюмінію мають позитивний заряд ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$), утворюються міцні внутрішферні комплекси за участю карбоксильних груп: $\text{R-COOO}^-_{(\text{aq})} + [\equiv\text{S-OH}] (\text{s}) \leftrightarrow [\equiv\text{SOOC-R}] (\text{s}) + \text{OH}^-$. Як видно з наведеної реакції, вони відбуваються шляхом лігандного обміну, в результаті чого з поверхні адсорбенту витискується гідроксильна група, що призводить до підвищення рН навколишнього середовища. Це явище спостерігалось нами у процесі проведення експериментальних робіт. Якщо на початку дослідження показник рН контактуючого розчину встановлювався на рівні 7,5 одиниць, то в кінці експозиції його величина збільшилась до 7,9–8,3 одиниць. Чим більшою була концентрація ГР на початку дослідження, тобто чим більше функціональних груп прореагувало з твердою фазою, тим більшою була величина рН в кінці експозиції.

Отже, при дотриманні умови $2,7\text{--}3,4 > \text{pH} < 8,5$ оксиди і гідроксиди феруму і алюмінію можуть активно сорбувати ГР.

Численні експериментальні дослідження показують, що адсорбція аніонів зменшується із збільшенням рН середовища [2, 6, 25]. Це пояснюється збільшенням негативного заряду на залежних від рН сорбційних центрах внаслідок лігандного обміну.

Таким чином, серед мінеральних зависей поверхневих вод, мінерали оксидів і гідроксидів металів виявляють найбільшу здатність до сорбції ГР. При значеннях $pH < pH_{ТНЗ}$ поверхня цих мінералів має позитивний заряд внаслідок додаткового протонування гідроксильних груп, що сприяє електростатичному притяганню аніонів. До такого ж висновку дійшли [13] при дослідженні сорбції ГР мінеральними компонентами ґрунтів.

В результаті проведених нами експериментальних робіт встановлено, що сорбція ГР на поверхні гідроксидів феруму не є незворотною, а між твердою фазою і розчином встановлюється динамічна рівновага. Десорбція ГР не є кількісною і залежить від концентрації початкового розчину ГР. Як для ГК, так і для ФК десорбція відзначалася лише за їхньої початкової концентрації $> 100 \text{ мг/дм}^3$ і зростала із збільшенням початкової концентрації. За рівних початкових умов відносна десорбція ГК була меншою порівняно з ФК.

Ізотерму десорбції ФК наведено на рис. 5.

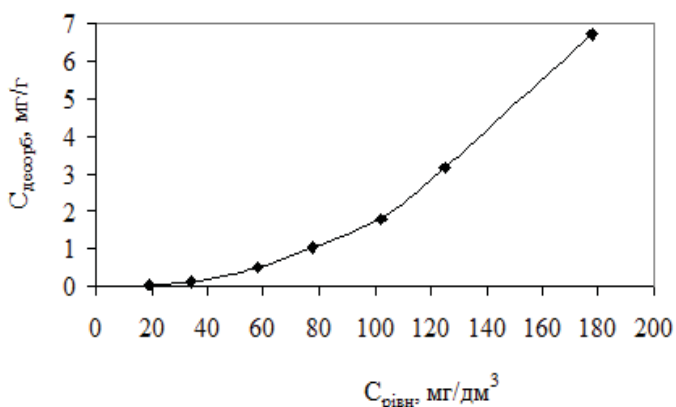


Рис. 5. Ізотерма десорбції ФК з поверхні гідроксиду феруму

Припустили, що частина аніонів сорбується шляхом хемосорбції, про що говорять високі значення константи K_L у рівнянні Ленгмюра [1], а частина – внаслідок електростатичного притягання.

Таку взаємодію можна пояснити, виходячи з теорії подвійного електричного шару (ПЕШ). На межі розділу твердої фази і розчину утворюється електричний потенціал і формується ПЕШ.

Гідроксидні іони, що продисоціювали, утворюють на поверхні колоїдної частинки внутрішню частину подвійного електричного шару і при взаємодії з аніоном вступають з ним в іонний обмін. В результаті такого обміну аніони витискають гідроксидні іони і утворюють зовнішню частину подвійного шару колоїдних часток. В той же час, не всі валентності аніонів беруть участь у заміщенні OH^- . Ці вільні валентності надають негативного заряду внутрішньому адсорбційному шару, завдяки чому катіони розчинів солей, які взаємодіють з гідроксидами феруму та алюмінію, адсорбуються як протиіони і складають зовнішню частину подвійного електричного шару. Тобто аніони сорбуються переважно на поверхні колоїдних частинок з утворенням потенціалвизначального аніонного шару. І лише незначна частка зв'язується хімічними силами в стехіометричному співвідношенні. Тобто, аніони, що сорбувалися по типу потенціалвизначальних аніонів, мають

більшу рухливість, чим ті, що сорбувалися хімічно. Їхня концентрація у межах дифузного шару поступово зменшується при просування від поверхні частинки до навколишнього розчину.

Результати проведених нами експериментальних робіт свідчать про те, що ГК значно активніше сорбуються мінеральними компонентами зависей порівняно з ФК. Константи Фрейндліха (K_F) для перших перевищують значення аналогічних параметрів для ФК. Це пояснюється тим, що адсорбція високомолекулярних ГК термодинамічно більш вигідна. У роботах Marfi та McKnight показано [цит. за 25], що сорбція ГР на мінералах пропорційна концентрації $C_{орг}$ і обернено пропорційна співвідношенню O/C .

Крім того, на кількісні параметри адсорбції впливає енергія взаємодії молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника, тобто енергія гідратації, що у загальному вигляді проявляється у розчинності речовин у воді. Як показано у [1], між ступенем адсорбції і розчинністю існує таке співвідношення: чим менше розчинна речовина, тим більше вона схильна до адсорбції. З утворенням у розчині асоціатів речовин крутизна ізотерми їх адсорбції різко зростає [5].

В ході кінетичних експериментів встановлено, що молекули ФК сорбуються першими, а з часом вони заміщуються більш крупними молекулами ГК [11].

Зростання іонної сили призводить до збільшення адсорбції ГР на завислих частинках. При контакті двох різних фаз утворюється подвійний електричний шар, товщина якого за наявності розчинених іонів може сильно стискатися. Це спричиняє електростатичну взаємодію між мінеральними частинкам і молекулами ГР і викликає збільшення адсорбції [10, 25]. При внесенні у дисперсне середовище ГК електроліту іони ГР будуть утримуватись з різною силою. Адсорбція іонів, що утворюють нерозчинні гумінові сполуки, (при обміні первинних іонів на H^+ карбоксильних груп ГР), буде вищою, чим іонів, здатних формувати розчинні солі ГК [21].

У роботі [25] шляхом термодинамічних експериментів показано ендотермічний тип перебігу реакції хемосорбції, внаслідок чого вона потребує енергії активації. Таким чином, збільшення температури буде сприяти зростанню кількості сорбованих ГР. Фізична адсорбція, навпаки, є екзотермічним процесом і, відповідно, зменшується із зменшенням температури.

Під час сорбції аніонів проявляється їх конкуренція за сорбційні центри. Karlton [цит. за 21] показав, що при значеннях $pH < 7$ органічні аніони гумусової природи знижують адсорбцію сульфатів у декілька разів.

Висновки. Адсорбція ГР залежить від мінерального складу твердої фази. Найбільшою ємністю щодо ГР характеризуються оксиди і гідроксиди Fe, Al, Mn. За концентрації у природних поверхневих водах сорбція гідроксидами ГК може досягати 1–2 мг/г, ФК – до 20 мг/г. Сорбція глинистими мінералами, що утворюють донні відклади, значно менша і за концентрації природних водах становить для ГК – 0,05 мг/дм³, для ФК – 0,57 мг/дм³.

За невисоких значень концентрації ГР їхня сорбція відбувається практично прямолінійно залежно від концентрації. Із збільшенням концентрацій ГР ця залежність змінюється. Характер сорбційних ізотерм свідчить про перебіг процесу сорбції за типом Ленгмюра.

Ізотерма сорбції ГК має більшу крутизну порівняно з ФК.

Ізотерми сорбції ГР на глинистих мінералах і гідроксидах феруму були оброблені моделями Ленгмюра і Фрейндліха. Встановлено кількісні параметри констант зазначених рівнянь, що дозволяє розраховувати міжфазову рівновагу ГР у системі «вода – зависі».

Сорбція ГР на гідроксидах феруму характеризується динамічною рівновагою між розчиненими і сорбованими формами. Як для ГК, так і для ФК десорбція проявлялась лише за їхньої початкової концентрації, що перевищувала 100 мг/дм^3 і зростала із збільшенням цієї концентрації. За однакових початкових умов відносна десорбція ГК була меншою, ніж ФК. За вмісту ФК у розчині $> 300 \text{ мг/дм}^3$ десорбується майже 25% попередньо адсорбованих ФК. Із зменшенням початкової концентрації ступінь десорбції зменшується. За величини концентрації ГР, що характерні для природних вод, десорбція ГК та ФК з поверхні гідроксидів феруму не спостерігається. Це свідчить про домінування процесу самоочищення поверхневих вод від ГР та зв'язаних з ними токсикантів.

Список літератури.

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568с.
2. Васильчук Т. О. Сорбція гумусових речовин монтморилонітом та донними відкладами / Т.О. Васильчук, Т.В. Євтух // Наукові записки Тернопільського нац. пед. університету ім. В. Гнатюка. Серія Біологія. – 2005. – 3 (26). – С. 59–62.
3. Грим Р. Э. Минералогия и практическое использование глин / Р.Э. Грим. – М. : Мир, 1967. – 512 с.
4. Драйвер Дж. Геохимия природных вод / Дж.Драйвер.– М. : Мир, 1985. – 440 с.
5. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А.М. Когановский. – К. : Наук. думка, 1983. – 238 с.
6. Когановский А.М. Влияние электролитов на мицеллообразование гуминовых и апокреновых кислот и на адсорбцию их из водных растворов/ А.М.Когановский // Коллоид. журнал. – 1962. – Т.24. – 1. – С.34–40.
7. Косоруков А. А. Физико-химические исследования сорбционных комплексов глинистый минерал – фульвокислоты / А.А. Косоруков, Л.Г. Надел, Б.Ю. Корнилович // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22. – № 6. – С. 606–615.
8. Курочкина Г.Н. Адсорбция полиэлектролитов на синтетических алюмосиликатах заданного состава / Г.Н. Курочкина, Д.Л. Пинский // ЖФХ. – 2002. – Т.76, №6. – С. 1113–1118.
9. Лактионов Н.И. Коллоидно-химические исследования гумуса почв как полидисперсной системы / Н.И.Лактионов // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – К. : Госизд. сельхоз. литературы. – 1962. – Ч.II. – С.189–205.
10. Линник П.Н. Адсорбция тяжелых металлов донными отложениями в присутствии гумусовых веществ / П.Н. Линник, А.В. Зубко, И.Б. Зубенко [и др.] // Гидробиологический журнал. – 2005. – Т. 41, №3. – С. 104–119.
11. Линник П. Н. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) / П.Н. Линник, Т.А. Васильчук, Р.П. Линник // Гидробиологический журнал. – 2004. – Т. 40, №1. – С. 81–107.
12. Лиштван И.И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И.И. Лиштван, Н.Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник. – Минск : Наука и техника, 1976. – 263 с.
13. Минкин М.Б. Актуальные вопросы физической и коллоидной химии почв / Минкин М.Б., Горбунов Н.И., Садименко П.А. – Ростов-на-Дону : Изд. Ростовского университета, 1982. – 278 с.
14. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія поверхневих вод / Б.Й. Набиванець, В.І. Осадчий,

Н.М. Осадча, Ю.Б.Набиванець. – К. : Наукова думка, 2007. – 455 с. **15.** Орлов Д.С. Химия почв. / Д.С. Орлов - М. : изд. МГУ, 1992. – 400 с. **16.** Осадчая Н. Н. Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ / Н.Н. Осадчая, В.И. Осадчий // Труды УкрНИИГМИ. – 1999. – Вып. 247. – С.189–201. **17.** Осадчая Н.Н. К вопросу о загрязнении вод Днепровского каскада органическими веществами / Н.Н. Осадчая, В.И. Осадчий // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – №5. Спец. выпуск. – С. 250–253. **18.** Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов / Г. Спозито. – Л. : Гидрометеиздат, 1984. – 239 с. **19.** Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. - К. : Наук. думка, 1975. – 352 с. **20.** Тарасевич Ю.И. Механизм взаимодействия гуминовых кислот со слоистыми силикатами и коагулянтами /Ю.И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1980. – №2. – С. 297–303. **21.** Трофимов С.Я. Жидкая фаза почв /С.Я.Трофимов, Е.И. Караванова. – М. : Изд. МГУ, 2009. – 73 с. **22.** Kaiser K. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases / K.Kaiser, W.Zech // Journal of Soil Science Society of America, 1997. – V. 61, № 1.– P. 64–69. **23.** Tipping E. Adsorption by goethite (α -FeOOH) of humic substances from three different lakes / E.Tipping // Chem.geol. – 1981. – 33? #1-2. – P.81–89. **24.** Wang K. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals / K.Wang, B.Xing //Journal of Environmental Quality. – 2005. – V.34. – P.342–349. **25.** Zhou Jun L. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions – a mechanistic study / Zhou Jun L., Rowland S., Fauzi R., Mantoura C. and Braven J. // Water research. –1994. – V.28, No.3. – P. 571–579.

Сорбція гумусових кислот завислими речовинами поверхневих вод

Осадча Н.М., Чернишова Л.О.

В умовах експерименту вивчено сорбцію гумінових та фульвокислот тонкодисперсними частинками глинистих мінералів та гідроксидів феруму. Встановлено, що останні характеризуються найбільшою ємністю щодо гумусових речовин. Ізотерми сорбції гумінових і фульвокислот були оброблені моделями Ленгмюра та Фрейндліха, визначено константи відповідних рівнянь. Характер сорбційних ізотерм свідчить про перебіг процесу сорбції за типом Ленгмюра.

Ізотерма сорбції гумінових кислот має більшу крутизну порівняно з фульвослотами.

Ключові слова: гумінові кислоти, фульвокислоти, залежність, сорбція, поверхневі води.

Сорбция гумусовых кислот взвешенными веществами поверхностных вод

Осадчая Н.Н., Чернышова Л.А.

В условиях эксперимента изучено сорбцию гуминовых и фульвокислот тонкодисперсными частицами глинистых минералов и гидроксидов ферума. Установлено, что последние характеризуются наибольшей емкостью в отношении гумусовых веществ. Изотермы сорбции гуминовых и фульвокислот были обработаны моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, определены константы соответствующих уравнений. Характер сорбционных изотерм свидетельствует о протекании процесса сорбции по типу Ленгмюра.

Изотерма сорбции гуминовых кислот имеет большую крутизну по сравнению с фульвокислотами.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, фульвокислоты, взвеси, сорбция, поверхностные воды.

Humic substances sorption by suspended matters of surface waters

Osadcha N.N., Chernyshova L.A.

Sorption of humic and fulvic acids by a fine particles of clay minerals and hydrate of iron was studied in the conditions of experiment. Hydrate of iron, how has been established, are characterised by the greatest capacity concerning humic substances. Sorption isotherms of humic and fulvic acids have been processed by Langmuir and Freundlich models, constants of

corresponding equations are defined. Type of sorption isotherms indicates the sorption progress as Langmuir type.

The humic acids sorption isotherm has the bigger steepness in comparison with fulvic acids.

Key words: *humic acids, fulvic acids, suspended matter, sorption, surface waters.*

Надійшла до редколегії 10.11.10

УДК 556.53:556.114.6/.7(477.45+477.63+477.72/.73)

Кравчинський Р.Л., Хільчевський В.К.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ХАРАКТЕРИСТИКА ГІДРОЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ БАСЕЙНУ ІНГУЛЬЦЯ

Ключові слова: *гідроекологічний стан; промивка русла; водний режим; гідрохімічний режим; якість води*

Стан проблеми. Інтенсивне техногенне навантаження геологічного середовища на поверхневі води басейну р. Інгулець та дефіцит водних ресурсів суттєво загострили екологічну ситуацію в регіоні, поставили цілу низку проблем, пов'язаних з питанням впливу скидів у річкову мережу господарсько-побутових, промислових та інших забруднених стічних вод на всю гідроекосистему. Значні надлишки високомінералізованих шахтних та кар'єрних вод, які акумулюються в ставках-накопичувачах та хвостосховищах, можуть призводити до аварійних ситуацій, що вимагає проведення їх періодичних скидів до річок Інгулець та Саксагань.

Проведення регламентних скидів високомінералізованих промислових стічних вод викликає цілу низку проблем та необхідність в розробці науково-обґрунтованих заходів щодо поліпшення гідроекологічної ситуації в басейні р. Інгулець.

Метою даної роботи є визначення особливостей гідроекологічного стану басейну р. Інгулець в сучасних умовах.

Матеріали та методика досліджень. Відповідно до поставленої мети були сформульовані та вирішувалися наступні завдання:

- охарактеризувати основні чинники, що впливають на формування екологічного стану гідроекосистеми басейну Інгульця;
- дослідити особливості господарської діяльності;
- визначити основні аспекти гідрохімічного режиму;
- здійснити екологічну оцінку якості поверхневих вод.

Вихідними даними для вивчення гідроекологічного стану поверхневих вод басейну Інгульця є дані багаторічних спостережень за якістю поверхневих вод на мережі Держгідрометслужби України (1998-2006 рр.),