

Національна академія наук України
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШУНКОВ ВАСИЛЬ СЕРГІЙОВИЧ

УДК 504.4.062.2:[504.4.054+544.723]

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕФЕКТИВНІ ТА СЕЛЕКТИВНІ СОРБЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ
ВИЛУЧЕННЯ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ
ІОНІВ**

Спеціальність: 21.06.01 – екологічна безпека
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.С. Шунков

Науковий керівник: Пшинко Галина Миколаївна, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Шунков В. С. Ефективні та селективні сорбційні матеріали для вилучення з водних середовищ екологічно небезпечних іонів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2018.

Дисертація присвячена вирішенню важливого екологічного завдання – науковому обґрунтуванню вибору ефективних неорганічних сорбентів для очистки водних середовищ від екологічно небезпечних іонів – радіонуклідів ^{137}Cs , ^{90}Sr , U(VI) , важких токсичних металів – Cu(II) , Cd(II) , Co(II) , Ni(II) , та фосфат-іонів, для очистки водних середовищ.

Встановлено, що композиційний сорбент – магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II), є високоефективним та практично універсальним сорбційним матеріалом з магнітними властивостями для очистки забруднених водних середовищ різного ступеню мінералізації від радіонуклідів та важких металів з використанням магнітної сепарації та можливістю повної автоматизації технологічного процесу. Вперше запропоновано нові високоселективні сорбенти на основі калійцинкового гексаціаноферату (II) з магнітними властивостями, з швидкою (до 30 хв.) кінетикою сорбції, з практично відсутнім впливом вмісту макрокомпонентів природних вод для вилучення з водних середовищ ^{137}Cs з ефективністю (99,0–99,8) % на відміну від шаруватого подвійного гідроксиду, інтеркальованого гексаціаноферат-іонами (II), для якого характерна тривала кінетика сорбції (до 140 год); важливою особливістю запропонованого сорбенту є можливість швидкого відокремлення його твердої фази від водних розчинів за допомогою магнітної сепарації. Вперше обґрунтовано використання такого композиційного сорбенту – магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), не тільки для вилучення цезію-137, а також і для комплексної очистки

мультикомпонентних високомінералізованих вод від радіонуклідів, в т.ч. різних форм урану (VI), та важких металів, як універсального сорбенту з використанням методу магнітної сепарації. Крім того, такий сорбент може бути успішно використаний для сорбційного концентрування ^{137}Cs із природних водних середовищ з подальшим його радіометричним визначенням безпосередньо на вказаному сорбенті.

Запропоновано карбонатні та особливо високоефективні термооброблені форми різнометальних (Zn/Al та Mg/Fe) шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) зі співвідношенням $[\text{Me(II)}]/[\text{Me(III)}]$, рівним 2:1. Граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для Mg_2Fe -КШПГ у 2 рази вищі, ніж для Zn_2Al -КШПГ, та складають 90,9 мг/г та 42,1 мг/г, відповідно, а також 26,8 мг/г – для Mg_2Fe -ШПГ. Визначення впливу співвідношення $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ (1:2, 1:3 і 1:4) у структурі октаедричного шару карбонатних та кальцинованих при 400 °С форм Mg/Fe-ШПГ на сорбційну здатність вказаних матеріалів по відношенню до фосфат-іонів показало, що максимальні величини сорбції фосфат-іонів досягаються на зразку Mg_2Fe -КШПГ у широкому діапазоні $\text{pH}_0 = (3,0 \div 9,0)$, що відповідає $\text{pH}_p = (10,1 \div 10,9)$. Крім того, більш високі значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ характерні для термооброблених форм ШПГ (Mg_2Fe -КШПГ – 10,7, Mg_3Fe -КШПГ – 10,8, Mg_4Fe -КСДГ – 11,0) на відміну від карбонатних (Mg_2Fe -ШПГ – 9,0, Mg_3Fe -ШПГ – 8,7, Mg_4Fe -ШПГ – 9,3). Адсорбційна здатність до фосфат-іонів зростає в ряду: Mg_3Fe -КШПГ \approx Mg_2Fe -КШПГ > Mg_4Fe -КШПГ > Mg_4Fe -ШПГ \gg Mg_2Fe -ШПГ > Mg_3Fe -ШПГ. Найбільші граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, та константи сорбційної рівноваги мають зразки Mg_2Fe -КШПГ та Mg_3Fe -КШПГ (a_∞ становить 90,9 та 91,7 мг/г, відповідно).

Показано, що на сорбційні властивості карбонатних та термооброблених форм різнометальних (Zn/Al, Mg/Fe) ШПГ істотно впливає їх склад, термообробка та pH водного розчину, а ступінь очистки корелює зі значеннями $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ сорбентів: Zn_2Al -ШПГ (6,8) < Mg_2Fe -ШПГ(8,9) < Zn_2Al -КШПГ(9,2) < Mg_2Fe -КШПГ(10,7). Сорбційне вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ відбувається за рахунок їх електростатичної взаємодії із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею

октаедричних шарів ШПГ, комплексоутворення з протонованими ОН-групами (Me-OH_2^+) на поверхні матеріалів, при цьому утворюються зовнішньосферні моно- та бідентатні комплекси, та іонного поглинання в міжшаровому просторі (регідратація Zn_2Al -КШПГ і Mg_2Fe -КШПГ та відновлення їх первинної структури; для Zn_2Al -ШПГ і Mg_2Fe -ШПГ характерний іонний обмін між HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- -аніонами та міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами).

Максимальний ступінь вилучення фосфат-іонів – (99,6– 99,8) %, досягається уже при дозі кальцинованих форм Mg/Fe -ШПГ 2 г/дм³. Такі сорбенти є ще й високоселективними: HCO_3^- , Cl^- та SO_4^{2-} -іони, характерні як для природних, так і для стічних вод, практично не впливають на сорбційне вилучення фосфат-іонів, а з огляду на вартість вихідних компонентів даних сорбційних матеріалів їх можна рекомендувати для практичного використання при очищенні великих об'ємів вод, зокрема питного призначення, від фосфат-іонів, а також для попереднього їх сорбційного концентрування при їх фотометричному визначенні.

Дослідження кінетики сорбції фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ показало, що з часом величини сорбції фосфат-іонів поступово зростають та через 4 год досягається сорбційна рівновага на обох сорбентах, а модель кінетики псевдодругого порядку більш точно описує кінетику сорбції на досліджуваних зразках сорбентів. Для сорбенту Mg_2Fe -КШПГ характерні значно вищі як значення величин сорбції, так і кінетичні параметри сорбції у порівнянні з Zn_2Al -КШПГ. Константа швидкості реакції k_2 моделі сорбції псевдодругого порядку становить, $\text{хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$: для Mg_2Fe -КШПГ – 3,27, а для Zn_2Al -КШПГ – 0,901. Це свідчить про високу селективність магній-залізного сорбенту по відношенню до вказаних аніонів. Деякі аспекти механізму вилучення фосфат-іонів з водних середовищ досліджуваними сорбентами з'ясовані на основі аналізу ІЧ-спектрів на прикладі зразків кальцинованої форми сорбенту Mg_3Fe -КШПГ до та після сорбції фосфат-іонів, а також для порівняння його вихідної карбонатної форми Mg_3Fe -ШПГ. Встановлено, що в діапазоні (1000-1200) см^{-1} з'являється не надто інтенсивна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних асиметричних коливань ортофосфат-іона, а нова смуга при $\sim 570 \text{ см}^{-1}$ може бути

віднесена до його деформаційних коливань. Часткове розщеплення цієї смуги (1057 і 1107 cm^{-1}) свідчить про зниження симетрії PO_4^{3-} -іона, що, імовірно, є наслідком його протонування або утворення частково ковалентних зв'язків Me-O-P з іонами заліза (III) і магнію в міжшаровому просторі або на поверхні зразка. Тому зроблено висновок, що вилучення фосфат-іонів з водних розчинів на $\text{Mg}_3\text{Fe-KШПГ}$ обумовлене як електростатичною взаємодією зазначених аніонів з зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів матеріалу, так і утворенням зовнішньосферних комплексів з гідроксильними групами на його поверхні і іонним обміном в міжшаровому просторі за рахунок процесів регідратації кальцинованого ШПГ.

У роботі використано сучасні експериментальні методи дослідження: спектрофотометричний метод використовували для визначення концентрації урану (VI), фосфат-іонів; атомно-абсорбційний, мас-спектрометричний з індуктивно зв'язаною плазмою – для визначення концентрацій важких металів та оцінки якості забруднених вод, радіометричний для визначення концентрації (активності) ^{137}Cs та ^{90}Sr . Для встановлення фазового складу отриманих сорбентів та їх структури застосовували рентгенографічний метод, для уявлення про механізм сорбції використано метод ІЧ-спектроскопії, для встановлення рН водних розчинів та визначення рН точки нульового заряду ($\text{pH}_{\text{тнз}}$) поверхні сорбентів використовували рН-іонометрію. Оцінку ефективності очистки водних середовищ від неорганічних токсикантів проведено за допомогою сорбційного методу у статичних умовах.

Одержані результати можуть бути рекомендовані підприємствам атомно – енергетичного комплексу, урановидобувної та уранопереробної промисловості для комплексного підходу до очистки стічних шахтних високомінералізованих вод, забруднених не тільки природними радіонуклідами, в т.ч. ураном, а й токсичними важкими металами. Запропоновані в роботі нові ефективні сорбенти радіонуклідів, важких металів та фосфат-іонів розширюють можливості застосування сорбційного методу для вилучення екотоксикантів як катіонної, так і аніонної природи. Особливо це стосується застосування шаруватих подвійних

гідроксидів, інтеркальованих гексаціаноферат(II)-іонами з магнітними властивостями, як універсальних сорбентів для вилучення радіонуклідів та важких металів з водних середовищ, та проводити вилучення утворених шламів сорбційного очищення водних середовищ магнітною сепарацією з практично повною автоматизацією технологічного процесу.

Ключові слова: екологічна безпека, цезій-137, уран (VI), важкі метали, фосфат-іони, сорбенти з магнітними властивостями, різнометальні шаруваті подвійні гідроксиди, сорбція.

ANNOTATION

Shunkov V.S. Effective and selective sorption materials for the extraction of environmentally hazardous ions from aqueous media. – Qualified scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences (Ph.D.) in specialty 21.06.01 – ecological safety. – Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry A.V. Dumanskiy National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2018.

The thesis is devoted to the solution of an important ecological problem – the selection of effective sorbents for the purification of aqueous media from environmentally hazardous ions – radionuclides ^{137}Cs , ^{90}Sr , U (VI), heavy toxic metals – Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), and phosphate ions.

It has been established that the magnetic composite sorbent – the potassium-zinc hexacyanoferrate (II), is a highly effective and practically universal sorption material with magnetic properties for the purification of contaminated aqueous media of various mineralization from radionuclides and heavy metals, using magnetic separation and the possibility of complete automation of the technological process. For the first time, extraction of ^{137}Cs (99,0-99,8%) from aqueous solution with magnetic potassium-zinc hexacyanoferrate (II) was suggested: the maximum value of sorption is reached in 30 min, unlike the layered double hydroxide intercalated with hexacyanoferrate ions (II), which is characterized by long-term kinetics of sorption (up to 140 h); an important

property of the proposed sorbent is the possibility of rapid separation of its solid phase from aqueous solutions by means of magnetic separation. For the first time, the use of such a sorbent for complex treatment of highly mineralized waters not only from radionuclides, but also from heavy metals as a universal sorbent for purification to a level of concentrations, corresponding to existing regulatory documents, large volumes of highly mineralized contaminated waters of ^{137}Cs and ^{90}Sr , various forms of U(VI) and heavy metals using magnetic separation. In addition, such a sorbent can be used successfully for the sorption concentration of ^{137}Cs from natural aqueous media with its subsequent radiometric determination directly on the said sorbent.

Carbonate and especially high-efficiency heat-treated forms of different metal (Zn/Al and Mg/Fe) layered double hydroxides (LDH) with a ratio of $[\text{Me(II)}]/[\text{Me(III)}]$ of 2:1 is proposed. The limiting values of adsorption, calculated from the Langmuir equation, are twice as high for $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$ as for $\text{Zn}_2\text{Al-CLDH}$ and are 90,9 mg/g and 42,1 mg/g, respectively, as well as 26,8 mg/g – for $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$. Determination of the influence of the ratio of $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ (1:2, 1:3 and 1:4) in the structure of the octahedral layer of carbonate and calcined at 400 °C forms of Mg/Fe-LDH on the sorption capacity of these materials with respect to phosphate ions showed that the maximum values of sorption of phosphate ions are achieved on a sample of $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$ in a wide range $\text{pH}_0 = (3,0 \div 9,0)$, which corresponds to $\text{pH}_e = (10,1 \div 10,9)$. In addition, higher values of the pH_{PZC} characteristic for heat-treated forms of LDH ($\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH} - 10,7$, $\text{Mg}_3\text{Fe-CLDH} - 10,8$, $\text{Mg}_4\text{Fe-CLDH} - 11,0$), in contrast to carbonate ($\text{Mg}_2\text{Fe-LDH} - 9,0$, $\text{Mg}_3\text{Fe-LDH} - 8,7$, $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH} - 9,3$). The adsorption capacity of phosphate ions increases in the LDH series: $\text{Mg}_3\text{Fe-CLDH} \approx \text{Mg}_2\text{Fe-CLDH} > \text{Mg}_4\text{Fe-CLDH} > \text{Mg}_4\text{Fe-LDH} > \text{Mg}_2\text{Fe-LDH} > \text{Mg}_3\text{Fe-LDH}$. The highest adsorption limit values were calculated from the Langmuir equation, and the sorption equilibrium constants have $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$ and $\text{Mg}_3\text{Fe-CLDH}$ samples (a_∞ is 90,9 and 91,7 mg/g, respectively).

It is shown that the sorption properties of carbonate and heat-treated forms of different metal (Zn/Al, Mg/Fe) LDH are significantly affected by their composition, heat treatment and pH of the aqueous solution, and the degree of purification correlates

with the pH_{PZC} values of the sorbents: $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$ (6,8) < $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$ (8,9) < $\text{Zn}_2\text{Al-CLDH}$ (9,2) < $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$ (10,7). Sorption extraction of phosphate anions from aqueous media occurs due to their electrostatic interaction with the external positively charged surface of octahedral LDH layers, as well as complexation with protonated OH groups (Me-OH_2^+) on the surface of materials, with the formation of outer-sphere mono and bidentate complexes; ion exchange in the interlayer space (rehydration of $\text{Zn}_2\text{Al-CLDH}$ and $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$ and restoration of their primary structure, ion exchange between HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- anions and interlayer CO_3^{2-} anions is characteristic for $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$ and $\text{Mg}_2\text{Fe-LDH}$).

The maximum degree of extraction of phosphate ions – (99,6–99,8) %, is achieved even at a dose of calcified forms of Mg/Fe-LDH 2 g/dm^3 . Such sorbents are also highly selective – HCO_3^- , Cl^- та SO_4^{2-} -ions, characteristic for both natural and waste aqueous media, practically do not affect sorption extraction of phosphate ions, and considering the cost of the initial components of these sorption materials, they can be recommended for practical use in the purification of large volumes of water, in particular, drinking water, from phosphate ions, as well as for the preliminary sorption concentration of these anions followed by their photometric determination.

The study of the kinetics of sorption of phosphate ions by various metal forms of LDH showed that with time the sorption of phosphate ions gradually increases and after 4 hours sorption equilibrium is achieved on both sorbents, and the pseudo-second-order kinetics model more accurately describes the sorption kinetics on the sorbent samples under study. The sorbent $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$ is characterized by both high values of sorption values and kinetic parameters of sorption in comparison with $\text{Zn}_2\text{Al-CLDH}$. The rate constant k_2 of the pseudo-second-order sorption model is, $\text{min}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$: 3,27 for $\text{Mg}_2\text{Fe-CLDH}$ and 0,901 for $\text{Zn}_2\text{Al-CLDH}$. This indicates a high selectivity of the magnesium-iron sorbent with respect to these anions. Some aspects of the mechanism of extraction of phosphate ions from aqueous media by the investigated sorbents have been elucidated based on the analysis of IR spectra for samples of the calcified form of the sorbent $\text{Mg}_3\text{Fe-CLDH}$ before and after sorption of phosphate ions, and for comparison of its original carbonate form $\text{Mg}_3\text{Fe-LDH}$.

It is established that in the range, (1000-1200) cm^{-1} there appears a not very intense broad absorption band, which refers to the valence asymmetric vibrations of the orthophosphate ion, and a new band at $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ can be attributed to its deformation vibrations. The partial splitting of this band (1057 and 1107 cm^{-1}) indicates a decrease in the symmetry of the PO_4^{3-} ion, which is probably due to its protonation or the formation of partially covalent Me-O-P bonds with iron (III) and magnesium ions in the interlayer space or on the sample surface. Therefore, it was concluded that the extraction of phosphate ions from aqueous solutions on $\text{Mg}_3\text{Fe-CLDH}$ is due to both the electrostatic interaction of these anions with the external positively charged surface of the octahedral layers of the material, and the formation of outer-sphere complexes with hydroxyl groups on its surface and ion exchange in the interlayer space due to processes of rehydration of calcined LDH.

Modern experimental methods of investigation were used in the work: the spectrophotometric method was used to determine the concentration of uranium (VI), phosphate ions; atomic absorption, mass-spectrometric with inductively coupled plasma – to determine the concentrations of heavy metals and assess the quality of contaminated water, radiometric to determine the concentration of ^{137}Cs and ^{90}Sr . To determine the phase composition of the sorbents and their structure, the X-ray method was used, IR-spectroscopy used to determine the sorption mechanism, pH-ionometry used to determine the pH of aqueous solutions and determine the pH of the zero-charge point (pH_{PZC}) of the sorbent surface. Assessment of the efficiency of cleaning aqueous media from inorganic toxicants carried out using a sorption method under static conditions.

The obtained results can be recommended to the enterprises of the atomic energy complex, uranium mining and uranium-processing industry for an integrated approach to the purification of sewage, groundwater and high-mineralized waters polluted by not only natural radionuclides, incl. uranium, but also toxic heavy metals. The new effective sorbents of radionuclides, heavy metals and phosphate ions proposed in the work expand the possibilities of using the sorption method for extraction of ecotoxicants, both cationic and anionic nature. This is especially important for the use of layered double

hydroxides intercalated with hexacyanoferrate (II) ions with magnetic properties as universal sorbents for the extraction of radionuclides and heavy metals, which makes it possible to extract the formed sludge of sorption purification of aqueous media by magnetic separation with practically complete automation of the technological process.

Keywords: ecological safety, cesium-137, uranium (VI), heavy metals, phosphate ions, sorbents with magnetic properties, different metallic-layered double hydroxides, sorption.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пшинко Г.Н. Извлечение радионуклидов цезия и стронция из водных сред магнитным калийцинковым гексацианоферратом (II)/ Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия.– 2016.– Т. 58, № 5.–С. 424 – 429.

2. Пузырная Л.Н. Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред/Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко // Украинский химический журнал.– 2016. – Т. 82, № 9.– С. 34 – 42.

3. Пшинко Г.Н. Сорбционное концентрирование фосфат-ионов из природных вод на кальцинированном слоистом двойном гидроксиде магния и железа (III) / Г.Н. Пшинко, Л.Н.Пузырная, **В.С. Шунков**, Л.Н. Демуцкая, А.А. Косоруков //Методы и объекты химического анализа. – 2017.– Т.12, № 2.– С. 84 – 90.

4. Пузырная Л.Н. Использование магнитного калийцинкового гексацианоферрата (II) для сорбционного концентрирования радиоцезия / Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2017.– Т. 39, № 2.– С. 137 – 147.

5. Пузырная Л.Н. Извлечение фосфат-ионов из водных растворов Zn/Al- и Mg/Fe-слоистыми двойными гидроксидами /Л.Н.Пузырная, **В.С. Шунков**, Л.Н. Демуцкая, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Химия и технология воды. – 2017. –Т. 39, № 5.– С. 479 – 490.

6. Пузырная Л.Н. Магнитные сорбенты для удаления U(VI) из водных сред/ Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Радиохимия.– 2018.–Т.60, № 3.– С. 245–249.

7. Пшинко Г.Н. Извлечение радиоцезия из водных сред слоистым двойным гидроксидом цинка и алюминия, интеркалированным гексацианоферратом меди (II)/ Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия.– 2018.– Т.60, № 4.– С. 340 – 343.

8. Пузырная Л.Н. Влияние соотношения Mg(II)/Fe(III) в составе слоистых двойных гидроксидов на извлечение фосфат-ионов из водных сред/ Л.Н. Пузырная, **В.С. Шунков**, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Демуцкая, А.А. Косоруков //Химия и технология воды.– 2018.– Т.40, № 4.– С. 365 – 375.

9. **Шунков В.С.** Извлечение Co(II), Ni(II) и Cd(II) из водных растворов магнитными сорбентами / **В.С. Шунков**, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Химия и технология воды. – 2018.– Т.40, № 5.– С.523 – 532.

10. Єзловецька І.С. Оцінка якості води Південного Бугу в місцях потужних водозаборів Вінницької області / І.С. Єзловецька, **В.С. Шунков**, С.М. Буланюк // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.– 2015.– №2 (17).– С. 22–39.

11. **Шунков В.С.** Оцінка якості води підземних джерел питного водопостачання Вінницької області / **В.С. Шунков**, І.С. Єзловецька // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.– 2016.– №2 (19).– С. 32–39.

12. Пузырна Л.М. Сорбційні властивості магнітного калійцинкового гексацианоферату(II) по відношенню до радіоактивного цезію/ Л.М. Пузырна, **В.С. Шунков** // Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»: матер. доп. Луцьк,– 2016.– С. 57–58.

13. **Шунков В.С.** Магнітний калійцинковий гексацианоферат(II) для концентрування радіонукліду цезію при його визначенні у водних середовищах / **В.С. Шунков**, Л.М. Пузырна, Г.М. Пшинко // Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016»: тез доп. Київ,– 2016.– С. 103.

14. **Шунков В.** Кальцинований шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза(III) – ефективний сорбент для очищення водних середовищ від фосфат-іонів/ **В. Шунков**, Л. Пузирна, Г. Пшинко // Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія”: тез. доп. Львів,– 2017.– С. 320–321.

15. Пузирна Л.М. Сорбенти з магнітними властивостями для вилучення важких металів з водних середовищ/ Л.М. Пузирна, **В.С. Шунков** // VII Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля»: тез. доп. 2017 р. Суми,– 2017.– С. 235–237.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. ЧИННИКИ, ЩО ПОГІРШУЮТЬ ЯКІСТЬ ДЖЕРЕЛ ПИТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ, ТА ЕФЕКТИВНІ МЕТОДИ ЇХ УСУНЕННЯ.....	26
1.1. Стан джерел питного водопостачання України.....	26
1.2. Радіоактивне забруднення джерел питного водопостачання.....	30
1.3. Інші токсичні забруднення джерел питного водопостачання.....	39
1.4. Методи покращення якості джерел питного водопостачання.....	43
1.5. Неорганічні сорбенти – ефективні матеріали для покращення якості джерел питного водопостачання.....	46
Висновки до розділу 1.....	58
РОЗДІЛ 2. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	59
2.1. Об’єкти дослідження.....	59
2.1.1. Водні середовища.....	61
2.1.2. Синтез сорбційних матеріалів.....	67
2.2. Методи дослідження.....	70
2.2.1. Радіометричний метод визначення активності ^{137}Cs , ^{90}Sr та ^{40}K	70
2.2.2. Фотометричний метод визначення концентрацій U(VI) та фосфат-іонів.....	70
2.2.3. Атомно-абсорбційний метод визначення концентрацій елементів.....	71
2.2.4. Метод МС-ІЗП для визначення концентрацій Cu(II).....	72
2.2.5. Хроматографічний метод визначення концентрацій органічного вуглецю.....	72
2.2.6. Методи дослідження сорбції неорганічних токсикантів.....	73
2.2.7. Метод дослідження десорбції фосфат-іонів.....	74

	14
2.2.8. Рентгенофазовий метод.....	75
2.2.9. Інфрачервона спектроскопія.....	75
2.2.10. Метод визначення величини рН точки нульового заряду.....	76
2.2.11. Метод іонометрії.....	76
2.2.12. Визначення кінетичних параметрів процесів сорбції.....	76
2.2.13. Методи оцінки якості джерел питного водопостачання.....	77
2.2.14. Методи статистичної обробки результатів експериментів.....	77
Висновки до розділу 2.....	
РОЗДІЛ 3. ДЕЗАКТИВАЦІЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД ^{137}Cs ТА ^{90}Sr МАГНІТНИМИ ТА ФЕРОЦІАНІДНИМИ СОРБЕНТАМИ.....	80
3.1. Сорбційна очистка водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II), магнетитом та калійцинковим гексаціанофератом (II).....	81
3.1.1. Рентгенографічні дослідження магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), магнетиту та калійцинкового гексаціаноферату (II).....	81
3.1.2. Вплив рН водного середовища на сорбцію ^{137}Cs та ^{90}Sr	83
3.1.3. Ізотерми сорбції Cs^+ та Sr^{2+}	84
3.1.4. Вплив тривалості сорбції на вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr	86
3.1.5. Вплив конкуруючих іонів на сорбцію Cs^+ та Sr^{2+}	87
3.1.6. Вплив дози сорбенту на вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr	89
3.1.7. Концентрування ^{137}Cs з природних вод.....	90
3.2. Сорбційна очистка водних середовищ від ^{137}Cs Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціанофератом міді (II).....	92
3.2.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію ^{137}Cs	92
3.2.2. Вплив тривалості сорбції ^{137}Cs	93
3.2.3. Ізотерми сорбції ^{137}Cs	94
3.2.4. Вплив конкуруючих іонів та дози сорбенту на вилучення Cs^+ (^{137}Cs).....	96
Висновки до розділу 3.....	98

РОЗДІЛ 4. ОЧИСТКА ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД U(VI) МАГНІТНИМИ СОРБЕНТАМИ.....	100
4.1. Сорбційна очистка водних середовищ від U(VI) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) та магнетитом.....	101
4.1.1. Вплив рН водного середовища на сорбцію U(VI).....	101
4.1.2. Вплив тривалості сорбції U(VI).....	102
4.1.3. Ізотерми сорбції U(VI).....	105
4.1.4. Вплив природних компонентів вод та дози сорбенту на сорбцію U(VI).....	106
Висновки до розділу 4.....	108
РОЗДІЛ 5. НЕОРГАНІЧНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД Cu(II), Cd(II), Co(II) ТА Ni(II).....	109
5.1. Сорбційна очистка водних середовищ від Cu(II) неорганічними матеріалами.....	109
5.1.1. Вплив рН водного розчину на вилучення Cu(II).....	109
5.1.2. Ізотерми сорбції Cu(II).....	113
5.1.3. Вплив дози сорбентів на вилучення Cu(II).....	115
5.1.4. Концентрування Cu(II) з водних середовищ.....	116
5.2. Сорбційна очистка водних середовищ від Co(II), Cd(II) та Ni(II) неорганічними матеріалами.....	116
5.2.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію Co(II), Ni(II) та Cd(II)	118
5.2.2. Ізотерми сорбції Co(II), Ni(II) та Cd(II).....	119
5.2.3. Вплив іонної сили водного розчину на вилучення Co(II), Ni(II) та Cd(II).....	120
5.2.4. Вплив дози сорбентів на вилучення Co(II), Ni(II) та Cd(II).....	120
Висновки до розділу 5.....	123
РОЗДІЛ 6. ОЧИСТКА ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД ФОСФАТ-ІОНІВ РІЗНИМИ ФОРМАМИ Zn/Al- ТА Mg/Fe-ШПГ.....	124
6.1. Сорбційна очистка водних середовищ від фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ.....	125

6.1.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ.....	125
6.1.2. Ізотерми сорбції фосфат-іонів на різнометальних формах ШПГ.....	128
6.1.3. Кінетика сорбції фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ.....	129
6.1.4. Вплив макрокомпонентів води та дози сорбентів на сорбцію фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ.....	132
6.2. Вплив співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у складі ШПГ на сорбційне вилучення фосфат-іонів.....	134
6.2.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію фосфат-іонів ШПГ з різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$	134
6.2.2. Ізотерми сорбції фосфат-іонів на ШПГ з різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$	137
6.2.3. Механізм сорбції фосфат-іонів на Mg_3Fe -ШПГ та його кальцинованій формі.....	139
6.2.4. Вплив макрокомпонентів вод та дози сорбентів на сорбцію фосфат-іонів ШПГ із різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$	141
6.2.5. Вплив природи реагентів на десорбцію фосфат-іонів.....	143
6.2.6. Концентрування фосфат-іонів з природних вод.....	144
Висновки до розділу 6.....	145
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	147
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	150
ДОДАТОК А.....	183
ДОДАТОК Б.....	185

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АЕС	атомна електростанція
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
МС-ІЗП	мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою
РРВ	рідкі радіоактивні відходи
ВМ	важкі метали
РН	радіонукліди
KZnHCFe	калійцинковий гексаціаноферат (II)
Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II)
ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид
Mg/Fe-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза
Zn/Al-ШПГ	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію
Zn/Al-CO ₃	карбонатна форма Zn/Al-ШПГ
Zn/Al-FeCN	гексаціанофератна форма шаруватого подвійного гідроксиду
Zn/Al-CuFeCN	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований гексаціанофератом міді (II)
Zn/Al-ЕДТА	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований аніонами етилендіамінтетраоцтової кислоти
Zn/Al-ДТПА	шаруватий подвійний гідроксид цинку та алюмінію, інтеркальований аніонами диетилентриамінпентаоцтової кислоти
A_0	активність радіонуклідів до сорбції
A_p	активність радіонуклідів після сорбції
СД	ступінь десорбції
α	ступінь очистки
a	вміст фосфат-іонів у зразку після десорбції
a_o	вихідний вміст фосфат-іонів у зразку
a/a_o	залишковий вміст фосфат-іонів на сорбенті після десорбції
a_s	величина адсорбції
C_0	вихідна концентрація неорганічного токсиканту (сорбату)

C_p	концентрація неорганічного токсиканту після сорбції
K_d	коефіцієнт розподілу
I	іонна сила розчину
pH_0	pH вихідного розчину
pH_p	pH розчину після сорбції
m	маса наважки сорбенту
V	об'єм розчину
$t_{\text{сорб}}$	тривалість контакту рідкої та твердої фаз

ВСТУП

Актуальність. Загострення екологічних проблем, пов'язаних з аварією на ЧАЕС, видобутком і переробкою уранових руд, спалювання енергоносіїв у довкіллі призводить до накопичення не тільки радіонуклідів (РН), а й важких металів (ВМ). Забруднюють водні басейни України й не типові для природного середовища хімічні складові, серед яких значне місце посідають фосфати, які надходять у поверхневі джерела зі стічними водами та побутовими відходами людини. Надзвичайна токсичність цих компонентів для живих організмів через їхню участь у біологічних процесах (навіть при відносно низьких концентраціях) загальновідома, тож промислові підприємства повинні бути гарантовано забезпечені високоефективними технологіями захисту довкілля від цих забруднень. Для вилучення вказаних токсикантів запропоновано широкий набір природних і синтетичних сорбційних матеріалів, методів модифікування та технологічних схем. Проте кожен з них має обмежену область використання, а також як певні переваги, так і недоліки. Тому пошук нових екологічно доцільних та економічно прийнятних матеріалів для вилучення таких екотоксикантів є нагальним завданням сьогодення.

Відомо, що природні та синтетичні сорбційні неорганічні матеріали, особливо шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), функціоналізовані різними лігандами, в т.ч. комплексонами, гексаціаноферат(II)- та карбонат-іонами, ефективно та селективно вилучають токсичні компоненти безпосередньо до твердої фази, що є важливим при очищенні великих об'ємів водних середовищ. Вказані сорбційні матеріали мають ряд властивостей, які не є притаманними ані матриці, ані реагентам-модифікаторам: підвищуються сорбційна здатність, кінетичні властивості та, особливо, селективність до певних груп іонів металів та їхніх комплексних сполук. Крім того, закріплення на поверхні матриці лігандів різної хімічної природи дозволяє створити принципово нові сорбенти, оскільки в реальних процесах сорбції металів на таких матеріалах мають місце як іонна, так і координаційна взаємодія з можливим утворенням хелатних циклів особливої

стійкості. Фіксація функціонально-комплексоутворюючих груп на матриці за рахунок хімічних взаємодій має перевагу, оскільки при цьому можна досягти більшої стійкості отриманих матеріалів щодо дії зовнішніх факторів.

На сьогодні особливого значення набуває застосування сорбентів з високою селективністю до екоотоксикантів, зокрема радіонуклідів, і з унікальними магнітними властивостями, які надають можливість розділення рідкої та твердої фаз магнітною сепарацією, що гарантує економічну доцільність їх застосування в процесах очищення вод, оскільки при цьому суттєво зменшуються об'єми шламів водоочистки, та, відповідно, потенційне вторинне забруднення довкілля, а також підвищується безпека роботи персоналу, особливо у випадку вилучення радіоактивних забруднень.

Саме тому питання пошуку сорбційних матеріалів, що поєднують доступність синтезу, високу вибірковість до екоотоксикантів, магнітні властивості, швидку кінетику, високу сорбційну здатність для очистки великих об'ємів водних середовищ від радіонуклідів – ^{137}Cs , ^{90}Sr , U(VI) , важких токсичних металів – Cu(II) , Cd(II) , Co(II) , Ni(II) , та фосфат-іонів на сьогоднішній день є *актуальним* і потребує невідкладного вирішення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконувалась відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за темами: «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (2013-2017 рр., № держреєстрації 0113U000833, виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010-2014 рр., № держреєстрації 0110U005403, виконавець), «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017-2021 рр., № держреєстрації 0117U000015, виконавець), «Нові сорбенти,

функціоналізовані та модифіковані наноматеріали з магнітними властивостями, для видалення екотоксикантів з водних середовищ» (2018-2022 рр., № держреєстрації 0118U003018, виконавець), «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017-2021рр., № держреєстрації 0117U000014, виконавець).

Мета роботи полягала у виборі сорбційних матеріалів з високою ефективністю та селективністю щодо екологічно небезпечних іонів – радіонуклідів, важких металів та фосфат-іонів, для очистки водних середовищ.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі **наукові та практичні задачі:**

- ✓ синтезувати сорбційні матеріали з магнітними властивостями: магнетит і композиційний сорбент – магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$), провести ідентифікацію синтезованого сорбенту на основі рентгенофазового та хімічного аналізу;
- ✓ оцінити сорбційну ефективність магнетиту, калійцинкового гексаціаноферату (II) та композиційного сорбенту на їх основі, як універсального сорбенту з магнітними властивостями, по відношенню до ^{137}Cs , ^{90}Sr , U(VI) та важких металів – Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) ;
- ✓ отримати новий Zn/Al -ШПГ, інтеркальований гексаціанофератом міді, як високоселективний сорбент щодо ^{137}Cs з покращеними сорбційними та кінетичними характеристиками;
- ✓ провести порівняльну оцінку сорбентів на основі ШПГ, інтеркальованих комплексонами (ЕДТА, ДТПА), карбонат- та гексаціаноферат-іонами, магнетиту та композиційного сорбенту – магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), для вилучення Cu(II) ;
- ✓ отримати різнометальні карбонатні (ШПГ) та кальциновані (КШПГ) – форми Zn/Al - зі співвідношеннями $[\text{Zn(II)}]/[\text{Al(III)}]$ у структурі бруситоподібного шару, рівними 2:1 (Zn_2Al -ШПГ), та Mg/Fe - – 2:1, 3:1 та 4:1

(Mg_2Fe -ШПГ, Mg_3Fe -ШПГ і Mg_4Fe -ШПГ), відповідно, як сорбентів для вилучення фосфат-іонів;

- ✓ встановити умови сорбційного вилучення фосфат-іонів, зокрема, вплив складу сорбентів та їх термообробки, рН водних розчинів, значення $pH_{ТНЗ}$ (рН точки нульового заряду) поверхні сорбентів, оцінити вплив макрокомпонентів, типових для природних вод, визначити граничні величини сорбції та встановити механізм вилучення фосфат-іонів;
- ✓ провести оцінку якості поверхневих вод р. Південний Буг у місцях потужних питних водозаборів та підземних вод Вінницької області, як джерел централізованого питного водопостачання, для подальшої розробки рекомендацій щодо перспективних напрямків удосконалення або застосування нових технологічних прийомів для поліпшення якості питної води не тільки у Вінницькій області, а й у більшості регіонів України.

Об'єкт дослідження – процес сорбційної очистки водних середовищ від РН, ВМ та фосфат-іонів з використанням синтетичних неорганічних сорбентів.

Предмет дослідження – забруднені сполуками U(VI), ^{137}Cs , ^{90}Sr , Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) та фосфат-іонами водні середовища (поверхневі, підземні, шахтні води уранопереробних комбінатів) з різним солемістом, синтезовані неорганічні сорбенти.

Методи дослідження. Спектрофотометричний метод використовували для визначення концентрації урану (VI), фосфат-іонів; атомно-абсорбційний, мас-спектрометричний з індуктивно зв'язаною плазмою – для визначення концентрацій ВМ та якості забруднених вод, радіометричний для визначення концентрації ^{137}Cs та ^{90}Sr . Для визначення фазового складу отриманих сорбентів та їх структури застосовували рентгенографічний метод, для встановлення механізму сорбції використано метод ІЧ-спектроскопії, для вимірювання рН водних розчинів та визначення $pH_{ТНЗ}$ поверхні сорбентів використовували рН-іонометрію. Оцінку ефективності очистки водних середовищ від неорганічних токсикантів проведено за допомогою сорбційного методу у статичних умовах.

Наукова новизна одержаних результатів. Уперше запропоновано очистку водних середовищ від ^{137}Cs , ступінь вилучення якого досягав 99,0–99,8 % при практично відсутньому впливі макрокомпонентів природних вод, новим композиційним високоселективним сорбентом з магнітними властивостями на основі калійцинкового гексаціаноферату (II) зі швидкою (до 30 хв.) кінетикою сорбції, на відміну від ШПГ, інтеркальованого гексаціаноферат-іонами (II), для якого характерна тривала кінетика сорбції (до 140 год). Важливою особливістю запропонованого сорбенту є можливість зручного відокремлення твердої фази від розчинів за допомогою магнітної сепарації. Вперше обґрунтовано перспективність такого композиційного сорбенту – магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), не тільки для вилучення ^{137}Cs , а також і для комплексної очистки високомінералізованих вод від радіонуклідів, в т.ч. урану (VI), та важких металів, як універсального сорбенту з використанням методу магнітної сепарації.

На основі дослідження впливу співвідношення $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ у складі Mg/Fe-ШПГ на їх сорбційну здатність щодо фосфат-іонів встановлено, що найбільш ефективними для вилучення зазначених аніонів з водних середовищ у широкому діапазоні $\text{pH} = (3,0 \div 9,0)$ є кальциновані форми досліджуваних сорбентів зі співвідношеннями $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$, рівними 2:1 та 3:1, що корелює зі значеннями $\text{pH}_{\text{тнз}}$ їх поверхні, а також розглянуто механізм сорбційного вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ вказаними сорбентами.

Практичне значення одержаних результатів. На основі порівняння сорбційної здатності синтезованих сорбентів по відношенню до РН і VM показано, що магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) є ефективним універсальним сорбційним матеріалом для очистки великих об'ємів мультикомпонентних високомінералізованих забруднених вод від ^{137}Cs та ^{90}Sr , різних форм U(VI) та важких металів до рівня концентрацій, що відповідають чинним нормативним документам, з використанням магнітної сепарації. Крім того, цей сорбент може бути успішно використаний для сорбційного концентрування ^{137}Cs із природних водних середовищ з подальшим його радіометричним визначенням безпосередньо на вказаному сорбенті. Карбонатні

та особливо термооброблені форми Mg/Fe-ШПГ зі співвідношеннями [Mg(II)]/[Fe(III)], рівними 2:1 та 3:1, є високоефективними для очистки водних середовищ від фосфат-іонів: максимальний ступінь вилучення – 99,6 – 99,8 %, досягається вже при дозі кальцинованих форм Mg/Fe-ШПГ 2 г/дм³.

Такі сорбенти є ще й екологічними та високоселективними: гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іони, характерні як для природних, так і для стічних водних середовищ, не мають суттєвого впливу на сорбційне вилучення фосфат-іонів, а з огляду на вартість вихідних компонентів даних сорбційних матеріалів їх можна рекомендувати для практичного використання для доочистки великих об'ємів вод, зокрема поверхневих вод, як джерел питного постачання, від фосфат-іонів, а також для попереднього сорбційного концентрування вказаних аніонів з їх наступним фотометричним визначенням.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літератури за темою дослідження, основний обсяг експериментальної роботи, обробку отриманих даних проведено особисто здобувачем. Постановка загальної задачі досліджень, трактування та узагальнення експериментальних результатів, обговорення висновків дисертації проводились спільно з науковим керівником – д.х.н. Пшинко Г.М. Дослідження щодо застосування синтезованих сорбентів для вилучення токсикантів з водних середовищ, планування експериментальної роботи, інтерпретацію та узагальнення отриманих результатів і підготовку матеріалів до друку здійснено спільно з к.х.н. Пузирною Л.М. Синтез сорбентів і рентгенографічні їх дослідження здійснено разом з к.х.н. Косоруковим О.О. Атомно-абсорбційне визначення ВМ проведено за участі к.х.н. Демченка В.Я. Фотометричне визначення фосфат-іонів проведено спільно з к.х.н. Демуцькою Л.М. Якість джерел питного водопостачання Вінницького регіону оцінювалася спільно з к.с-г-н. Єзловецькою І.С. Публікації підготовлено безпосередньо здобувачем спільно зі співавторами.

Апробація результатів дисертації: Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016» (Київ, Україна, 2016 р.); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, Україна, 2016 р.);

Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія” (Львів, Україна, 2017); VII Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми дослідження доквілля» (Суми, Україна, 2017).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 15 наукових праць, у тому числі 11 статей, з них 9 – у наукових фахових виданнях, в тому числі 8 статей, які індексуються у базі Scopus, та тези 4 доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури з 318 найменувань, додатків. Робота викладена на 182 сторінках друкованого тексту, вміщує 37 рисунків, 32 таблиці, додатки.

ЧИННИКИ, ЩО ПОГІРШУЮТЬ ЯКІСТЬ ДЖЕРЕЛ ПИТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ, ТА ЕФЕКТИВНІ МЕТОДИ ЇХ УСУНЕННЯ

1.1. Стан джерел питного водопостачання України

Вода як стратегічно важливий природний ресурс, національне багатство кожної держави, визначає основи людської життєдіяльності та є пріоритетним питанням гарантування сталого розвитку суспільства та екологічної безпеки [1]. З екологічної точки зору головним параметром, що впливає на добробут екосистем та здоров'я людини, є якість джерел питного водопостачання, що характеризується сукупністю гідрохімічних, гідрофізичних, гідробіологічних, бактеріологічних та інших показників [2], які визначають її придатність для цільового водокористування.

Сталий доступ окремих регіонів до доброякісної питної води ускладнюється з кожним роком у зв'язку зі зростанням широкомасштабного антропогенного та техногенного забруднення [3, 4], викликаного швидкою урбанізацією, зростанням кількості населення, потраплянням неконтрольованих скидів промислових підприємств до джерел водопостачання та інших факторів. Окреслюючи важливість проблеми якості води у XXI столітті, на конференції ООН зі сталого розвитку в Ріо-де-Жанейро (Бразилія) увагу світової громадськості було акцентовано на глобальних змінах якості водних ресурсів, що є основним лімітуючим фактором безпеки питного та господарського водопостачання у світі [5, 6].

Україна у власному соціально-економічному розвитку поряд з іншими державами знаходиться у площині сукупності екологічно гострих та соціально значущих проблем забезпечення населення високоякісною питною водою, вирішення яких безпосередньо впливає на здоров'я населення й кардинальним чином визначає ступінь екологічної та епідемічної безпеки регіонів держави [7–9].

Незважаючи на значну кількість водних об'єктів, Україна належить до категорії країн з порівняно низьким рівнем водозабезпеченості та надмірним рівнем водоспоживання [10]. Недостатність водних ресурсів спостерігається

практично на всій території, зокрема в басейнах р. Нижнього Дніпра, Сіверського Донця, Інгульця та Південного Бугу [11]. На одну людину в Україні припадає лише $\sim 4600 \text{ м}^3$ прісних вод, у той час як у країнах Східної Європи цей показник у 3 рази більший – 12500 м^3 , за показником власних внутрішніх водних ресурсів ($\sim 1000 \text{ м}^3/\text{рік}$) Україна знаходиться у групі «водного голоду», оскільки значні обсяги водних ресурсів надходять з-за кордону (транскордонний стік) [4]. Запаси прісної води в Україні у 8,5 разів менші від світового показника та становлять 1040 м^3 в перерахунку на одного мешканця [12].

Ресурси питних вод України формуються на основі поверхневих та підземних водних мас. Питне водопостачання переважно – (70–80) %, забезпечується поверхневими водами [11], основною складовою яких є стік річок ($87,7 \text{ м}^3/\text{рік}$ у роки середньої водності [13]). Варто зазначити, що Україна є однією з небагатьох держав світу, що використовують саме поверхневі води в якості джерел питного водопостачання. У більшості країн Європи частка підземних вод у забезпеченні задоволення потреб населення високоякісною питною водою сягає 90 % [10]. З усього об'єму забору підземних вод в Україні для господарчо-питного водопостачання використовується 54 % та на загальне водоспоживання – 17 % [13]. Обсяг підземних вод на території України оцінюють у $\sim 22,5 \text{ км}^3/\text{рік}$.

Щодо Вінницької області, то загальні ресурси поверхневих вод у 2013 р. становили $9,6 \text{ млрд. м}^3$, прогнозні запаси підземних вод – $324,9 \text{ млн. м}^3/\text{рік}$ [14]. Більша частина місцевого стоку вказаного регіону – до 70 %, формується в басейні р. Південний Буг. Річні об'єми місцевого стоку на одного жителя Вінницької області (без врахування транзитного стоку Дністра) становлять: середньобогаторічного – 1500 м^3 ; маловодного – 1100 м^3 ; дуже маловодного – 750 м^3 .

У зв'язку з кліматичними, географічними та геологічними особливостями території поверхневі водні ресурси в Україні розподілені не рівномірно: від зон повної забезпеченості (наприклад, Закарпатська область) до зон «водного голоду» [4, 10, 12]. У регіональному розрізі для ~ 50 % областей показники водозабезпеченості нижчі за середьукраїнські [7]. Як видно з рис. 1.1.,

наведеного у роботі [7], Вінницька область належить до територій малозабезпечених місцевим стоком – $1390 \text{ м}^3/\text{рік}$ на одну людину.

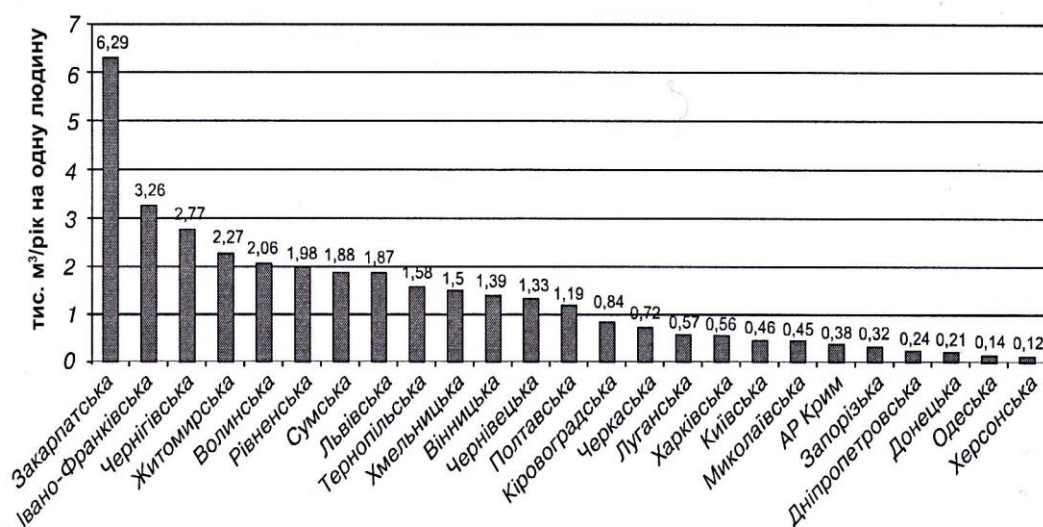


Рисунок 1.1 – Забезпечення населення областей України місцевими водними ресурсами в середній за водністю рік, на одну людину тис. $\text{м}^3/\text{рік}$ згідно [7].

Запаси підземних вод також розподілені по території України нерівномірно: 65 % ресурсів зосереджено в північній та північно-західній частині України, інші гідрогеологічні регіони мають менш сприятливі умови формування підземних вод. У розрахунку на одну людину найбільша кількість підземних вод ($5,54 \text{ м}^3/\text{добу}$) приходить на Чернігівську область, а найменша ($0,28\text{--}0,43 \text{ м}^3/\text{добу}$) – на Одеську, Дніпропетровську, Кіровоградську, Донецьку, Миколаївську, Житомирську та Вінницьку області [10].

Вихідна якість питної води, як сировини, у першу чергу залежить від якості вод поверхневих та підземних джерел, природних умов у місцях їх розміщення з урахуванням антропогенного впливу, а також технології її очищення на станціях водопідготовки та стану водорозподільних систем [13]. У працях [15–17] проведено детальний аналіз водних ресурсів України, досліджено формування їх хімічного складу та якості.

В останні роки в результаті синергічного впливу хімічного та радіаційного забруднення річкового стоку та підземних водоносних горизонтів, незадовільної водогосподарської діяльності якість джерел питного водопостачання України [8, 17] суттєво погіршилась та не відповідає нормативним вимогам. Згідно аналізу [13] 94,7 % поверхневих вод України за складом та властивостями не відповідають вимогам для безпосереднього вживання в якості питних вод. Це підвищує ризик впливу канцерогенних та мутагенних факторів на процеси життєдіяльності біологічних систем. Так, за даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) споживання недоброякісної питної води є причиною хвороб 25 % жителів планети [9], що побічно також спричиняє низький показник середньої тривалості життя в Україні [12].

Якщо нинішні тенденції безконтрольного антропогенного та техногенного навантаження на водні ресурси зберігатимуться, то в найближчі десятиліття спостерігатиметься суттєве погіршення якості вод, скорочення кількості та виснаження джерел питного водопостачання. Згідно Рамкової директиви про водні ресурси ЄС [18] першочерговим завданням є запобігання подальшому погіршенню якості водних ресурсів, зокрема особливі вимоги стосуються сприяння забезпечення населення питною водою «доброї якості». Тому, спираючись на програми розвитку державних галузевих стратегій щодо якості води та управління водними ресурсами [19], Закон України «Про питну воду, питне водопостачання та водовідведення» [20] та Загальнодержавну цільову програму «Питна вода України» на 2011–2020 рр. [21], забезпечення високої якості джерел питного водопостачання населення є актуальним завданням екологічної безпеки як складової національної безпеки нашої держави та має не тільки регіональний, але й глобальний характер.

В Україні основними чинниками, що підвищують ризик забруднення джерел питного водопостачання, є висока концентрація екологічно-небезпечних об'єктів (хімічних виробництв, тепло- (ТЕС) та атомних електростанцій (АЕС)) в урбанізованій місцевості, скиди забруднених промислових вод у водоносні горизонти, ввезення на територію держави небезпечних речовин, безконтрольне

складування твердих побутових відходів, наслідки аварії на Чорнобильській АЕС, а також активізація небезпечних геологічних процесів.

Для відповідного запобігання виникненню ризиків потенційних екологічних катастроф, що становлять загрозу якості джерел питного водопостачання держави, зокрема водних ресурсів Вінницької області, необхідно мати наперед повне уявлення про можливі причини їх виникнення, розроблені рекомендації превентивної програми дій в умовах виникнення екологічної небезпеки та відпрацьований механізм усунення її наслідків.

1.2. Радіоактивне забруднення джерел питного водопостачання

Необхідність екологічного контролю рівня радіоактивного забруднення джерел питного водопостачання пов'язана з загрозою надходження радіоактивних ізотопів до водних ресурсів. Інтенсивність взаємозв'язку поверхневих вод з підземними та особливості геолого-гідрологічних умов обумовлюють ризики забруднення джерел питного водопостачання. Згідно з нормативними документами [22] максимально допустима $\Sigma\beta$ -активність в джерелах питного водопостачання не повинна перевищувати 1 Бк/дм³, зокрема, максимально допустима концентрація радіоізотопів U у питній воді становить ≤ 40 мкг/дм³ (відповідно 1 Бк/дм³), а згідно вимог ВООЗ – 15 мкг/дм³ [23]. При потраплянні радіонуклідів до водних екосистем відбувається їх трансформація по абіотичних (вода, донні осади, зависи) та біотичних (гідробіоти різного трофічного рівня) компонентах [24].

Радіоактивне забруднення джерел питного водопостачання формується у результаті впливу як техногенних, так і природних радіонуклідів. Основними джерелами надходження природних радіоізотопів до водних ресурсів є геохімічні процеси вилуговування та розчинення радіоактивних природних мінералів, видобуток та переробка уранової руди (⁴⁰K, ⁴⁰Y, ⁸⁷Rb, ^{220,222}Rn, ^{224,226,228}Ra, а також сімейства урану – ²³⁸U, актиноурану – ²³⁵U, торію – ²³²Th), а також взаємодія природних вод з атмосферою (космогенні радіоізотопи – ¹⁴C, ^{7,10}Be, ³H) [25–30].

Діапазон вмісту природних радіоізоотопів у гірських породах та ґрунтах коливається нерівномірно, що суттєво впливає й на їх концентрації у природних водних ресурсах залежно від хімічного складу вод, гідроекологічного режиму та типу дренажних порід [31–33].

Природні радіоізотопи перебувають у постійній біогеохімічній міграції та є одними з найстабільніших чинників, що впливають на функціонування гідросфери. Переважна більшість зазначених радіоізоотопів мають значні періоди напіврозпаду: $^{40}\text{K} - 1,26 \cdot 10^9$, $^{234}\text{U} - 2,48 \cdot 10^5$, $^{235}\text{U} - 7,13 \cdot 10^8$, $^{238}\text{U} - 4,47 \cdot 10^9$, $^{232}\text{Th} - 1,41 \cdot 10^{10}$ років [24, 34] та утворюють у водних середовищах розчинні та нерозчинні сполуки.

Найпоширенішим у водних середовищах є ^{40}K , що належить до макрокомпонентів, та здатен накопичуватись у значних кількостях у живих тканинах. Так, $\Sigma\beta$ -активність природних вод на (50–90) % зумовлена саме наявністю вказаного радіоізоотопу. На формування $\Sigma\alpha$ -активності джерел водопостачання переважно впливають природні радіоізотопи U, Ra та Th. Крім того, уран належить до групи найнебезпечніших радіонуклідів для здоров'я людини внаслідок токсичності, викликані хімічними та радіаційними факторами і підвищену міграційну здатність [35–37].

Основними джерелами надходження техногенних радіоізоотопів ($^{238,239,240,241}\text{Pu}$, ^{241}Am , $^{235,233}\text{U}$, ^{60}Co та продуктів розпаду опроміненого урану – $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{144}Ce) до природних водних ресурсів є радіоактивні викиди при виникненні позаштатних аварійних ситуацій на підприємствах ядерно-енергетичного комплексу та порушення умов очищення і зберігання рідких радіоактивних відходів (РРВ), зокрема міграція з хвостосховищ та місць поховання високоактивних відходів у глибинних геологічних формаціях, корозія конструкційних матеріалів та обладнання, а також потрапляння радіоактивних часток (у вигляді аерозолей) до джерел питного водопостачання у результаті вибухів при випробуванні ядерної зброї, в тому числі при використанні боєприпасів зі збідненим ураном.

Цезій-137 та стронцій-90. Серед техногенних радіоізотопів сімейства $^{123-132}\text{Cs}$ та $^{134-144}\text{Cs}$ саме ^{137}Cs – один з найбільш небезпечних у біотичному циклі поряд зі ^{90}Sr . Тривалоіснуючі радіоізотопи ^{137}Cs ($T_{1/2} \approx 30,2$ роки, β -випромінювач [38], його дочірній продукт ^{137}Ba – γ - випромінювач) та ^{90}Sr ($T_{1/2} \approx 28$ років, β -випромінювач [39]) є продуктами поділу U та Pu. Відомо [24], що 6 % ядер ^{235}U діляться з утворенням ^{90}Sr , унаслідок розпаду якого утворюється ^{90}Y ($T_{1/2} \approx 64,1$ год, β -випромінювач).

У геохімічних процесах цезій є аналогом макроелементу калію ($r_{\text{Cs}}=0,165$ нм та $r_{\text{K}}=0,133$ нм [40]), стронцій – аналогом макроелементу кальцію: ($r_{\text{Sr}}=0,127$ нм та $r_{\text{Ca}}=0,106$ нм [40]), що сприяє їх легкому засвоєнню живими організмами. Це призводить до виникнення внутрішньої небезпеки опромінення живих організмів (особливо посилення вікових дистрофічних та деструктивних процесів у кістках [24]) та пригнічення їх життєдіяльності [35].

На відміну від глинистих компонентів ґрунтів, у водних середовищах значна кількість зазначених радіонуклідів (зокрема, 70 % ^{90}Sr [31]) знаходиться у вигляді водорозчинних катіонних форм [41]. У природних водах цезій існує у вигляді катіонів Cs^+ та грубодисперсному стані, на відміну від стронцію, який може перебувати як в іоннодисперсному стані, так і утворювати комплексні сполуки з органічними та неорганічними лігандами [31]. Це сприяє їх інтенсивній міграції у біосфері та перешкоджає вилученню з її водних об'єктів.

Радіоізотоп ^{137}Cs у природних водних середовищах переважно локалізується на завесах та донних осадах на відміну від ^{90}Sr , що є значно більш рухливим [42]. Хімічний склад вод (особливо співвідношення Sr/Ca) суттєво впливає на міграційну здатність ^{90}Sr [43]. Варто зазначити, що для ^{90}Sr у вигляді часточок радіоактивних випадіннь характерна висока розчинність, що з часом тільки зростає та призводить майже до повного вимивання його з твердої фази. Це зумовлено взаємодією первинно утвореного оксиду стронцію з вуглекислою та парами води в повітрі, що призводить до появи добре розчинного бікарбонату стронцію [31].

Особливої уваги для гарантії екологічної безпеки водних середовищ потребує подолання наслідків великих техногенних катастроф, що за Міжнародною шкалою ядерних подій мають найвищий – 7-й рівень небезпеки: на Чорнобильській АЕС (Україна, 1986 р) та АЕС Фукусіма Даїчі-1 (Fukushima Daiichi, Японія, 2011 р), у результаті яких до водних об'єктів потрапила значна кількість ^{137}Cs та ^{90}Sr та інших довгоживучих радіонуклідів техногенного походження (продуктів поділу ядерного палива). У результаті екологічної катастрофи на АЕС Даїчі-1 відбулося наймасштабніше радіаційне забруднення океанічних вод – лише ^{137}Cs до Тихого океану потрапило $27,1 \cdot 10^{15}$ Бк [44].

Зона відчуження Чорнобильської АЕС та прилеглі території за рахунок поверхневого змиву та вертикальної міграції радіонуклідів є довготривалими серйозними екологічними ризиками радіоактивного забруднення поверхневих та підземних вод. Існує ймовірність потрапляння техногенних радіоізотопів до джерел водопостачання шляхом стоку талих та дощових вод з площ водозбору [24].

Варто зазначити, що підземні води зони відчуження Чорнобильської АЕС та прилеглих територій є добре захищеними від радіоактивного забруднення [45], тому наразі використання їх у якості джерел централізованого водопостачання м. Чорнобиль і Прип'ять є прийнятним: об'ємна активність ^{137}Cs та ^{90}Sr знаходиться у діапазоні (0,01–0,02) Бк/дм³ [24]. Проте на окремих територіях навколо вказаної АЕС спостерігається стійке радіоактивне забруднення підземних вод, що за значеннями радіоактивності сягає рівня РРВ (^{137}Cs – (0,01–0,06) Бк/дм³, ^{90}Sr – (120–330) Бк/дм³, для окремих свердловин – (2,8–4,8) Бк/дм³) [24]. Це створює потенційну загрозу централізованому господарсько-питному водопостачанню як у межах зони відчуження, так і поза нею.

Також у віддалений період після аварії на Чорнобильській АЕС посилилася деструкція крупнодисперсних «гарячих» часток ядерного палива з високим вмістом тривалоіснуючих радіонуклідів (^{90}Sr , ізотопів Pu, ^{241}Am) [24]. Це підвищує ризик міграції рухливих фізико-хімічних форм вказаних радіонуклідів до підземних вод та глибоких водоносних горизонтів, оскільки за наявності

тектонічних розущільнень та на територіях з пониженнями у рельєфі активна низхідна фільтрація води, в якій містяться розчинні форми радіоізоотопів, у першу чергу ^{90}Sr , сягає глибини до 500 м. Крім того, встановлено, що у меженний період з підземними водами, які дренують р. Прип'ять, транспортується (60–65) % від загального виносу ^{90}Sr . Однак швидкість розповсюдження ареалу забруднених підземних вод для зазначеного радіонуклідів є відносно повільною (до 20 м за рік) [45]. Це дещо зменшує ризики радіоактивного забруднення джерел питного водопостачання територій за межами зони відчуження у результаті розвантаження інтегрального стоку радіонуклідів, що містяться у підземних водах, у прилеглі річки [46].

Уран. Значна частина території України тектонічно розміщується на Українському кристалічному щиті, до складу якого входять гранітні та апатитові уранвмісні руди. Це зумовлює ризик радіаційного забруднення джерел питного водопостачання ураном та іншими радіонуклідами через деструктивні геохімічні процеси в структурі вказаних порід та звалищ хвостосховищ, а також потрапляння шахтних вод видобувних і переробних підприємств до природних водоносних горизонтів, що призводить до зовнішнього та внутрішнього опромінення населення [47].

Зазначені шляхи забруднення ураном водних ресурсів детально вивчено багатьма вченими [48–53]. Варто зазначити, що навіть після повного закриття зазначених виробництв небезпека для довкілля від витoku шахтних вод зберігається протягом тривалого часу (століттями) [54]. Геологічне середовище під хвостосховищами перебуває в зоні безпосереднього інтенсивного радіоактивного та хімічного впливу у зв'язку з виносом забруднень із товщі заскладованих відходів, що спричиняє погіршення якості підземних вод [47].

Уран належить до найбільш небезпечних радіоактивних важких металів актиноїдного ряду [35]. Радіоізотопи урану як природного, так і техногенного походження мають тривалий період напіврозпаду [55, 56]. Природний уран є сумішшю трьох довгоживучих ізотопів ^{234}U (0,006 %), ^{235}U (0,72 %), ^{238}U (99,28 %) [34, 55, 57]. До складу збідненого урану входять ^{234}U – 0,0006 %, ^{235}U –

0,2 %, ^{238}U – 99,8 % [58]. Серед техногенних радіоізотопів урану найбільш важливим у ядерно-паливному циклі, як і ^{235}U , є ^{233}U ($T_{1/2} \approx 1,62 \cdot 10^5$ років, α -випромінювач) – кінцевий продукт перетворень ^{232}Th при опроміненні повільними нейтронами [55].

Уран має специфічну будову електронної оболонки, тому має чотири ступені окиснення: від +3 до +6, стійкість яких збільшується у ряду: $\text{UO}_2^+ < \text{U(III)} < \text{U(IV)} < \text{UO}_2^{2+}$ [59]. У природних системах уран перебуває у вигляді U(IV) та U(VI) [51].

У підземних водах у відновлювальних умовах без доступу повітря характерним для урану є ступінь окиснення +4 [60]. За рахунок значного розміру радіусу (0,105 нм) U(IV) має високу комплексоутворювальну здатність до карбонат-, сульфат- та оксалат-іонів [55]. У водних розчинах, що містять надлишок CO_3^{2-} та HCO_3^- , U(IV) існує у формі розчинного комплексу.

Варто зазначити, що найбільш поширеними у природі є уранвмісні мінерали зі ступенем окиснення урану +4, проте у водних середовищах при деструктивних геологічних процесах його вміст виявляється незначним, на відміну від U(VI) [51]. Це обумовлено низькою розчинністю більшості комплексів U(IV), що здатен до гідролізу з утворенням слабозчинного гідроксиду U(OH)_4 .

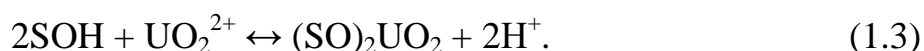
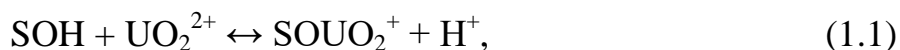
У підземних водах в окислювальних умовах розчинений U знаходиться переважно у вигляді ураніл-іону UO_2^{2+} – лінійного радикалу, в якому зв'язок урану з киснем має частково ковалентний характер [55], що утворює різні стехіометричні карбонатні комплекси, зокрема, $[(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ та $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, у залежності від pH та парціального тиску CO_2 [51].

У поверхневих водах в окислювальних умовах при вільному доступі повітря характерним для урану також є ступінь окиснення +6. Як уже зазначалося вище, у водному середовищі U(VI) існує у формі ураніл-іону (UO_2^{2+}), що при збільшенні pH легко гідролізує з утворенням у розчині моно- та поліядерних комплексів та реагує з комплексоутворювальними неорганічними та органічними реагентами з утворенням складних катіонних та аніонних форм [61–66]. Константи гідролітичних реакцій UO_2^{2+} наведено в [55, 62]. Наявність у природних водних

середовищах значної кількості стійких розчинних аніонних форм U(VI) ускладнює його вилучення та сприяє його активній міграції в об'єктах гідросфери [67–69].

Авторами [49] зафіксовано критичне перевищення (у 20 разів) максимально допустимої концентрації U(VI) у ґрунтових водах біля місць захоронення хвостосховищ, що обумовлено перебуванням U(VI) переважно у вигляді негативно зарядженого карбонатуранільного комплексу у вказаному водному середовищі, для якого характерним є значний вміст HCO_3^- -іонів ($7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³). Це унеможливорює сорбцію U(VI) на мінеральних зависах, поверхня яких є теж негативно зарядженою.

У поверхневих та підземних водах частина U(VI) перебуває у сорбованому стані на органічних та мінеральних зависах, зокрема на залізо- та кремнійвмісних колоїдах [70, 71]. Авторами [51] встановлено, що вміст урану в підземних водах свердловин поблизу урановидобувних шахт коливається залежно від безпосередньої відстані місця видобутку уранової руди в широкому діапазоні від < 1 мкг/дм³ до 104 мкг/дм³, та запропоновано модель іммобілізації U(VI) у вказаних водних середовищах шляхом взаємодії з гідр(окси)дами заліза в окислювальних умовах, що уповільнює подальшу міграцію вказаного токсиканту у довкілля. У роботі [70] розглянуто фізико-хімічні властивості колоїдного магнетиту (мікроструктуру, площу та заряд поверхні) при поглинанні U(VI) у присутності та без CO_2 при різних значеннях іонної сили водного розчину та рН. На основі отриманих результатів проведено моделювання утворених при зв'язуванні уранілу з поверхнею магнетиту поверхневих внутрішньосферних комплексів (де SOH – амфотерні поверхневі функціональні групи магнетиту) [70]:



Механізм утворення та структуру поверхневих комплексів U(VI) з гетитом (α -FeOOH) (зокрема, $>\text{Fe}(\text{OH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$) розглянуто авторами [72]. У роботі [73]

детально вивчено роль гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні глинистих компонентів, у процесах сорбції U(VI).

Стан колоїдної дисперсності U(VI) у водах обумовлюють гумінові речовини [74]. Значну кількість робіт присвячено вивченню процесів взаємодії U(VI) з гуміновими та фульвокислотами [75–77]. Вказаний фактор суттєво впливає на його рухливість у навколишньому середовищі.

Техногенний радіоізоотоп ^{60}Co ($T_{1/2} \approx 5,2$ роки, β - та γ -випромінювач [78]) утворюється переважно при нейтронному опроміненні конструкційних матеріалів реакторів і є одним з основних забруднюючих компонентів кубових залишків АЕС [79–81] та разом з ^{137}Cs відноситься до реперних радіонуклідів для оцінки рівня радіоактивного забруднення територій навколо АЕС. Основними джерелами забруднення джерел питного водопостачання ^{60}Co є стічні води АЕС та медичних закладів і науково-дослідних установ, де він використовується як γ -випромінювач [79]. Вказаний радіоізоотоп має високу радіологічну токсичність [82], зокрема, викликає ураження легенів, параліч та дефекти кісток. У природних водних середовищах ^{60}Co знаходиться переважно у вигляді форм типових для Co(II).

Як бачимо, особливості поведінки як техногенних, так і природних радіонуклідів у водних середовищах обумовлені їх фізико-хімічними властивостями, природою джерела забруднення та шляхом надходження радіонукліду до водних систем. Зазвичай для джерел питного водопостачання характерні надзвичайно низькі концентрації техногенних та природних радіоізоотопів, що зумовило майже повну відсутність відомостей щодо дослідження форм їх знаходження у вказаних водних середовищах. Як зазначають автори [31], виходячи з фізико-хімічних характеристик питної води, стан радіоізоотопів та їх міграційна рухливість першочергово визначаються схильністю елементів до гідролізу, полімеризації, колоїдоутворення, комплексоутворення з типовими іонами природних вод (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) та органічними речовинами, зокрема гумусовими, природи та кількістю дисперсних частинок та адсорбційною здатністю елементу. Здатність елементів до гідролізу зростає у ряду: $\text{Cs} < \text{Sr} < \text{Ce(III)} < \text{Ce(IV)} < \text{Ru} < \text{Pu(IV)} < \text{Zr} < \text{Nb}$ [31]. За активністю

біогеохімічної міграції та ступенем мобільності у біогеоценозах тривалоіснуючі радіонукліди розташовуються наступним чином: $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{241}\text{Am} \rightarrow ^{238-241}\text{Pu}$ [24].

Проблема взаємодії мікрокількостей радіоіотопів з органічними компонентами, переважна більшість (до (60–80) %) яких представлена гуміновими речовинами, є досить актуальною при очищенні питних вод. Адже саме гумати та фульвати завдяки поліфункціональності та дисперсності зв'язують від 63 до 90 % загальної кількості іонів металів у природних водах у стійкі комплексні сполуки хелатного типу, що спричиняє збільшення вмісту радіонуклідів у водних середовищах, для яких характерні значні концентрації вказаних органічних речовин [83, 84], та підвищує міграційні властивості зв'язаних радіонуклідів.

Авторами [76, 85] розглянуто рухливість радіонуклідів у природних водних середовищах у присутності глинистих та гумусових компонентів.

Ряд робіт присвячено прогнозу стану радіонуклідів у гідросфері [31, 86–89]. У роботі [90] наведено результати дослідження міграційної поведінки радіонуклідів ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu , Th(IV) та U(VI) в залежності від їх хімічної природи та властивостей вод і ґрунтів (рН, вміст мінеральної складової ґрунтів, природних та техногенних комплексоутворюючих лігандів), а також запропоновано рекомендації щодо вибору умов та методів дезактивації гумусовмісних водних середовищ. Авторами [25] досліджено умови формування природної радіоактивності водних ресурсів та закономірності міграції радіонуклідів у поверхневих, підземних та морських водах, а також показано способи захищеності підземних вод від радіонуклідів.

Тому у зв'язку з небезпекою проникнення таких рухливих форм радіонуклідів, як ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co та сполук U(VI) у природні води – джерела питного водопостачання, важливою є розробка нових методів дезактивації радіоактивно забруднених водних об'єктів довкілля.

1.3. Інші токсичні забруднення джерел питного водопостачання

Ключовою проблемою сучасності є забруднення природних водних ресурсів важкими металами, особливо сполуками міді(II), кобальту (II), нікелю (II) та кадмію (II), що мають специфічну токсичність, зокрема канцерогенні властивості, і характеризуються кумулятивною дією та інтенсивною міграційною здатністю навіть при відносно низьких концентраціях [3, 91–94]. У результаті антропогенної діяльності (недостатньо очищені промислові та сільськогосподарські стоки) та природних процесів (руйнування гірських порід) зазначені іони важких металів можуть проникати у водоносні горизонти у вигляді катіонів, гідратованих іонів, комплексних та інших видів сполук. У питній воді допустимі їх концентрації згідно нормативних документів України [22] складають, мг/дм³: для Cu(II) – $\leq 1,0$, Co(II) – $\leq 0,1$, Ni(II) – $\leq 0,02$, Cd(II) – $\leq 0,001$. Максимальний рівень вказаних токсикантів згідно вимог ВООЗ у питній воді, мг/дм³: для Cu(II) – $\leq 1,0$, Co(II) – $\leq 1,0$, Ni(II) – $\leq 0,02$, Cd(II) – $\leq 0,003$ [91].

Мідь (II), кобальт (II) та нікель (II). Дані метали, як біологічно активні компоненти, відіграють важливу роль у життєдіяльності живих організмів, стимулюючи важливі фізіологічні процеси [95]. Разом з тим при підвищених концентраціях (наприклад, для Cu(II) – ≥ 50 мкг/дм³ [2]) вказані важкі метали є токсичними та мають антропогенний вплив на гідроекосистеми. Це пов'язано зі значною розчинністю зазначених токсикантів у водних середовищах та їх здатністю до істотного накопичення в окремих ланках трофічного ланцюга, що впливає на різноманітні біохімічні процеси та негативно позначається на життєдіяльності живих організмів [95–97]. Кадмій є найбільш токсичним серед важких металів, що забруднюють природні поверхневі води [95], та спричиняє серйозну шкоду здоров'ю людей [94].

У природних поверхневих водах зазначені важкі метали переважно перебувають у вигляді сполук зі ступенем окиснення +2, лише для відновлювальних умов у застійних зонах водосховищ та деяких підземних вод характерними є сполуки Cu(I), а у збагачених киснем поверхневих водах Co(II)

здатний до перетворення у Co(III) [94]. Як зазначалося вище, у водних середовищах для радіоізоотопу ^{60}Co також характерним є ступінь окиснення +2.

Розподіл форм вказаних токсикантів у водних розчинах наведено [98]. Як видно з рис. 1.2, у кислій та нейтральній областях рН водного розчину досліджувані іони важких металів перебувають у вигляді катіонів (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) та мономерних катіонних гідроксоформ (CuOH^+ , CoOH^+ , NiOH^+ , CdOH^+). Повний гідроліз Cu(II) , Co(II) , Ni(II) спостерігається при $\text{pH} \geq 8,0$, Cd(II) – при $\text{pH} \geq 10,0$.

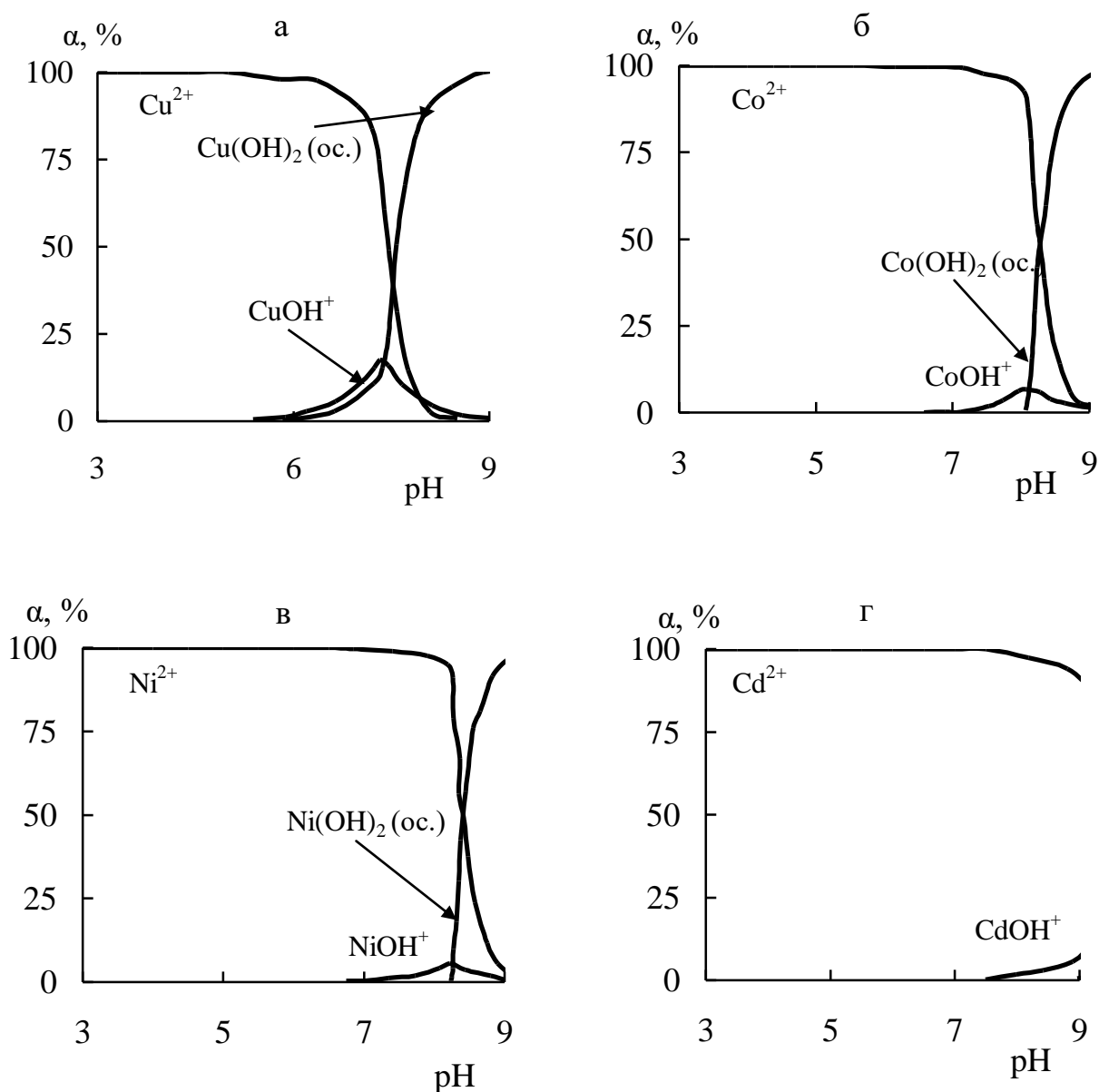


Рисунок 1.2. – Форми знаходження Cu(II) (а), Co(II) (б), Ni(II) (в) та Cd(II) (г) у водних розчинах при $C_0(\text{Me(II)}) = 10^{-4}$ моль/дм³ згідно [98].

Стан, здатність до гідролізу та комплексоутворення, взаємодію з гуміновими речовинами Cu(II), Co(II), Ni(II) та Cd(II) у природних водах детально розглянуто в роботах [95, 99, 100]. У вказаних водних середовищах неорганічні токсиканти перебувають як у формі катіонів, так і у вигляді розчинних комплексів, колоїдно-дисперсному стані, що сприяє їх рухливості у довкіллі. Так, серед зазначених важких металів найбільш підвищену здатність до комплексоутворення з багатьма лігандами різної природи має Cu(II), а найменшу – Cd(II).

Фосфат-іони. В останні роки спостерігається значне збільшення надходження до природних водних середовищ «біогенних речовин», зокрема сполук фосфору. Основними джерелами потрапляння фосфат-іонів у водні середовища є побутові, промислові та сільськогосподарські стічні води, а також ерозія природних порід [101]. З одного боку, фосфор є одним із важливих макронутрієнтів, необхідних для біологічного росту живих організмів, зокрема він відіграє провідну роль у процесі фотосинтезу та побудові клітин фітопланктону [2]. Однак, з іншого боку, надмірне надходження сполук фосфору призводить до процесів евтрофікації водних ресурсів та виникнення у широких масштабах явища гіпоксії (дефіциту кисню), що позначається негативно на екосистемах водоймищ, спричинюючи деградацію прибережних біоценозів [102–104].

Для зменшення цього негативного явища законодавством [22, 105] встановлено жорсткі вимоги на наявність сполук фосфору в поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання ($\leq 3,5$ мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ [22] та стічних водах (≤ 2 мг P/дм³, що відповідає 6,134 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ [105]).

У природних водах фосфор знаходиться у найбільш стійкому ступені окислення +5, проте внаслідок високого потенціалу іонізації у вигляді вільного P^{5+} не зустрічається [106]. Сполуки фосфору перебувають у водних середовищах у розчиненому (неорганічні сполуки – орто-, піро-, поліфосфати; органічні сполуки – нуклеїнові кислоти, фосфоліпіди та ін.), завислому (неорганічні – фосфоровмісні мінерали; органічні – сестрон, детрит) та колоїдно-дисперсному

станах [107]. Неорганічний фосфор у природних водах знаходиться у вигляді ортофосфатної кислоти (H_3PO_4) та продуктів її дисоціації (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) [2]. Ортофосфат-іони здатні утворювати комплексні сполуки з іншими елементами – компонентами природних вод [106].

Розрахунок розподілу форм у водних розчинах, проведений за допомогою програмного забезпечення MEDUSA [108] на підставі відповідних констант гідролізу, показав, що співвідношення неорганічних форм фосфору суттєво залежить від рН водного середовища (рис. 1.3). При рН = 3,5 ÷ 5,5 основною формою є H_2PO_4^- -іони, зі зростанням водневого показника збільшується частка HPO_4^{2-} -іонів.

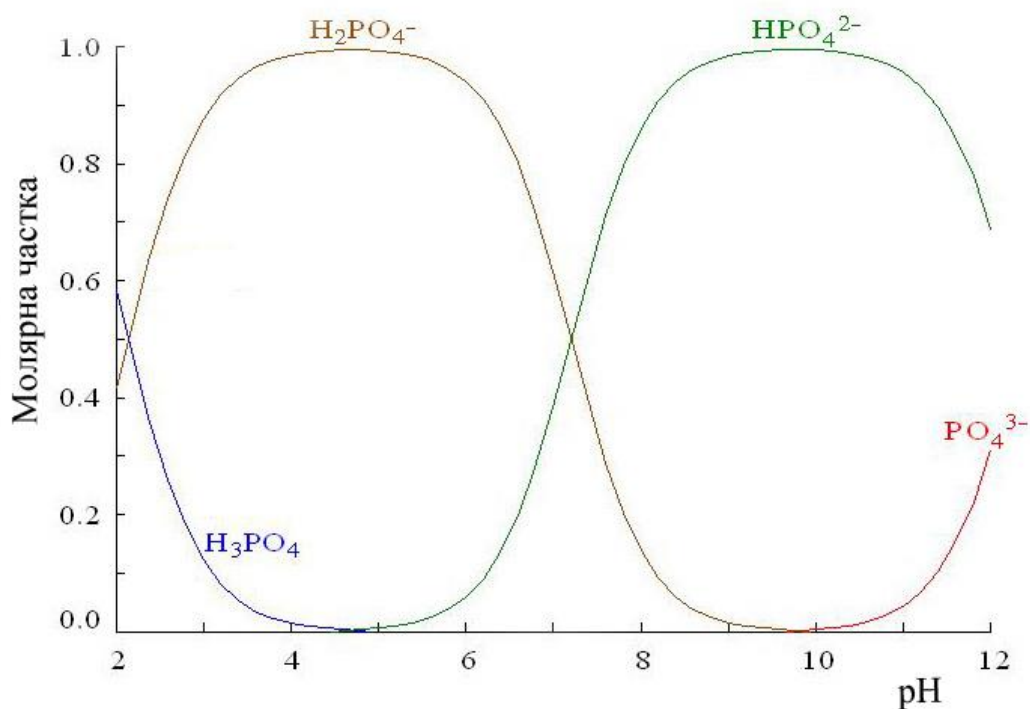


Рисунок 1.3 – Розподіл форм ортофосфатної кислоти в залежності від рН.

Як стверджують автори [2], вміст HPO_4^{2-} -іонів у поверхневих водах (рН = 6,5 ÷ 8,5) сягає 90 % від усіх форм фосфору, наявних у водному середовищі, однак найбільш біохімічно рухливою та легкозасвоюваною живими організмами формою є PO_4^{3-} -іони. При значному антропогенному забрудненні значна частина

фосфору у водних середовищах знаходиться у вигляді фосфоровмісних органічних сполук та поліфосфатів [107].

Максимальне вилучення фосфат-іонів є важливим завданням екологічної безпеки як для очищення водних середовищ з метою підвищення їх якості, так і для збереження природних ресурсів, оскільки природні запаси сировини, що містить фосфати, будуть вичерпані протягом декількох десятиліть [109].

1.4. Методи покращення якості джерел питного водопостачання

За сучасних темпів техногенної діяльності людства зберегти первинний стан природних джерел питного водопостачання практично неможливо [13]. Природні фактори очищення зазначених джерел не можуть гарантувати високої їх якості у зв'язку з постійним підвищенням рівня забруднення довкілля. Тому виникає потреба у додатковій обробці води для надання їй властивостей, що задовольняли б відповідні нормативи якості.

При виборі відповідної схеми водоочистки необхідно мати інформацію про стан в джерелах питного водопостачання, а саме про наявність та вміст у ньому домішок та забруднень, а також про їх фізико-хімічні властивості [2]. Авторами [110, 111] розроблено класифікацію домішок води, основою якої є фазово-дисперсний принцип, та способи їх вилучення.

Відомо [31], що у водних середовищах для радіоізопопів характерні такі ж фізико-хімічні форми, як і для інших нерадіоактивних неорганічних токсикантів, тому для вилучення вказаних забруднюючих речовин застосовують традиційні методи водопідготовки (механічні та фізико-хімічні).

Дезактивацію радіоактивно забруднених вод переважно здійснюють за допомогою екстракції, дистиляції, хімічного осадження, відновлення, сорбції/іонного обміну, мембранної фільтрації, біологічних методів та поєднання вказаних методів [31, 111–119].

Авторами [118] узагальнені дані щодо застосування різних варіантів основних методів очищення радіоактивно забруднених водних середовищ з урахуванням їх особливостей та обмежень (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Особливості та обмеження застосування різних варіантів дезактивації водних розчинів згідно [118]

Технологія очистки вод	Особливості	Обмеження
1	2	3
Осадження	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Підходить для великих об'ємів та високого вмісту токсикантів. ✓ Доступні та дешеві операції очистки. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Низький коефіцієнт дезактивації. ✓ Ефективність залежить від стадії розподілу твердої та рідкої фаз.
Іонний обмін	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Хороша хімічна, термічна та радіаційна стабільність. ✓ Широкий вибір продуктів, що забезпечують високий рівень селективності. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Під впливом високого вмісту солей блокування доступної поверхні матеріалу. ✓ Проблема регенерації та ускладнена утилізація відходів.
Дистиляція	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Коефіцієнт дезактивації $> 10^4 - 10^6$. ✓ Добре розроблена технологія. ✓ Високий коефіцієнт зменшення об'єму відходів. ✓ Підходить для різних радіонуклідів. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Обмеження використання процесу (спінювання, корозія, леткість певних радіонуклідів). ✓ Високі експлуатаційні та капітальні витрати.

1	2	3
Зворотний осмос	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Коефіцієнт дезактивації 10^2-10^3. ✓ Видаляє розчинені солі. ✓ Економічний. ✓ Створено для широкомасштабних операцій очистки 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Потребують систем високого тиску. ✓ Забруднені системи не підлягають промивці.
Ультрафільтрація	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Відокремлення розчинених солей від твердих та колоїдних матеріалів. ✓ Хороша хімічна та радіаційна стійкість для неорганічних мембран. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Набухання. ✓ Органічні мембрани зазнають радіаційного ураження.
Мікрофільтрація	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Високий рівень відновлення (99 %). ✓ Низьке забруднення при зворотному промиванні повітрям. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Чутливі до домішок у відпрацьованому потоці.
Екстракція	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Селективність дозволяє вилучати, відновлювати або переробляти актиноїди. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Водно-органічні вторинні відходи.

Аналіз узагальнених відомостей, наведених у роботах [120–129] щодо очистки водних середовищ від неорганічних токсикантів, у тому числі важких металів та фосфат-іонів, показав, що у світовій практиці для вилучення вказаних забруднювачів, як і для радіоактивних речовин, також використовують механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні методи.

В умовах постійного підвищення рівня забруднення довкілля гостро постало питання економічної та екологічної доцільності використання вищенаведених традиційних методів очистки водних середовищ, що втрачають свою привабливість у зв'язку з потребою створення спеціальних умов проведення процесу та введенням у воду додаткових реагентів [13]. Ключовими факторами, що визначають межі застосування того чи іншого методу очищення вод та загальну ефективність обробки в порівнянні з іншими технологіями водопідготовки, є рН водного середовища, фізико-хімічний склад вод, зокрема початкова концентрація токсиканту, наявність заважаючих органічних чи неорганічних компонентів та механічних домішок, простота технологічного оформлення та ін.

1.5. Неорганічні сорбенти – ефективні матеріали для покращення якості джерел питного водопостачання

З безлічі запропонованих на сьогодні методів покращення якості вод джерел питного водопостачання сорбційний відрізняється простотою технологічного оформлення процесу та є менш вартісним у зв'язку з можливістю багаторазового використання сорбційних матеріалів шляхом їх регенерації, а також легко контрольованим та досить ефективним, особливо на стадії доочищення при низькому вмісті токсикантів [130–132]. Крім того, сорбційний метод є провідним при створенні експрес-систем екологічного моніторингу природних вод, зокрема для підвищення чутливості визначення радіонуклідів та інших токсикантів аналітичними методами за рахунок попереднього концентрування забруднювачів на сорбційних матеріалах.

На сьогодні існує велика кількість різнопланових сорбентів зі специфічними властивостями. Враховуючи досить значний накопичений обсяг наукової літератури з даного питання, доцільно розглянути клас сорбційних матеріалів, що стосуються безпосередньо тематики дисертаційної роботи, а саме – неорганічні. У порівнянні з іншими класами зазначені сорбенти як природного, так і штучного походження мають ряд переваг: високу селективність при вилученні токсикантів різної природи з вод різного складу, механічну, термічну та, що особливо важливо при очищенні радіоактивно забруднених вод, радіохімічну стійкість [131, 132].

Відповідно до класифікації [131, 133], що ґрунтується на хімічному складі, неорганічні сорбенти поділяються на наступні групи:

- ✓ алюмосилікати;
- ✓ гідроксиди полівалентних металів;
- ✓ важкорозчинні солі полівалентних металів;
- ✓ солі гетерополікіслот.

З неорганічних сорбентів значну увагу вже багато років привертають природні мінерали (цеоліти, глини, доломіти) та їх модифіковані форми, основними перевагами застосування яких при очистці питних вод є відсутність вторинного забруднення водних середовищ речовинами, що погіршують їх якість, та доступність місцевої мінеральної сировини [31].

У ряді робіт [73, 134, 135] проведено оцінку можливості застосування глинистих мінералів (монтморилоніту, глауконіту, гідрослюди, каолініту, сапоніту) та клиноптилоліту для вилучення U(VI) з водних середовищ. Показано, що висока сорбційна здатність вказаних природних сорбентів спостерігається тільки у вузькому діапазоні $\text{pH} = 4,0 \div 6,0$, в якому U(VI) перебуває переважно у вигляді позитивно або нейтрально заряджених форм.

Останнім часом авторами [136–138] акцентовано увагу на вилученні U(VI) модифікованими природними глинистими мінералами (каолінітом, монтморилонітом та палигорськітом).

Запропоновано [136] для сорбційного вилучення U(VI) з водних середовищ термічно активований (100–500 °C) бентоніт. Максимальна ефективність сорбенту

спостерігається для UO_2^{2+} при $pH=3,0-4,0$ для бентоніту термічнообробленого при $400\text{ }^\circ\text{C}$. При температурі $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ сорбційна здатність вказаного сорбенту щодо $U(VI)$ зменшується, що пов'язано зі змінами в кристалічній будові природного мінералу.

У роботі [137] показано, що термооброблені при 600 і $900\text{ }^\circ\text{C}$ та гранульовані алюмосилікати проявляють значно гірші сорбційні характеристики у порівнянні з вихідними зразками (максимальні значення величин сорбції $U(VI)$ досягаються при $pH = 4,0 \div 6,0$). Це пов'язано з перебудовою структури зразків за рахунок переходу коагуляційних контактів мінералів у конденсаційні та згодом у кристалізаційні при підвищенні температури активації, і, відповідно, зменшенням кількості доступних активних сорбційних центрів. Також встановлено, що обробка монтморилоніту та палигорськіту нанодисперсним Fe^0 покращує сорбційні властивості вказаних мінералів по відношенню до сполук $Co(II)$, $Cr(VI)$ та $U(VI)$ за рахунок фізико-хімічних процесів, що відбуваються на поверхні контакту нанорозмірного заліза Fe^0 з водними розчинами. Однак у випадку $Cr(VI)$ сорбційна здатність вказаних сорбентів різко зменшується зі зростанням величини pH , що обумовлено аніонними формами вказаного токсиканту у водному розчині та властивостями поверхні залізовмісних глинистих сорбентів.

Для підвищення селективності природних мінералів по відношенню до певних токсикантів проведено їх інтеркаляцію полігідроксокомплексами алюмінію, цирконію, титану та заліза [138]. Встановлено, що інтеркальовані зразки монтморилоніту мають вищі в $1,3-1,5$ рази адсорбційні властивості щодо вилучення $U(VI)$, $Co(II)$ та $Cr(VI)$ у широкому діапазоні pH за рахунок збільшення кількості сорбційних центрів $=Al-OH$, $\equiv Ti-OH$, $\equiv Zr-OH$ та $=Fe-OH$. Проте сорбція $Cr(VI)$ суттєво зменшується зі збільшенням pH водного розчину внаслідок утворення розчинних аніонних форм токсиканту.

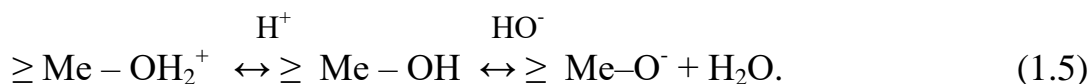
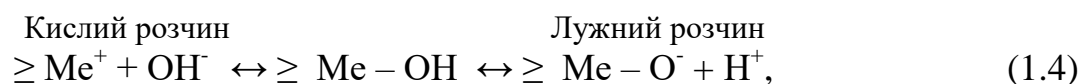
Застосування природних сорбентів на основі природних мінералів для вилучення токсикантів, зокрема таких радіонуклідів, як ^{137}Cs та ^{90}Sr , з природних вод [70, 139] не завжди забезпечує необхідний ступінь очищення у зв'язку з наявністю значної кількості конкуруючих катіонів у складі забруднених вод. Для

вилучення аніонних форм токсикантів, зокрема U(VI), природні мінерали є неефективними. Крім того, використання дисперсних природних мінералів збільшує об'єми утворених шламів водоочистки, що потребують подальшої переробки.

У роботах [140–144] досліджено процеси сорбції Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), та Ni(II) на природних мінералах: каолініті, монтморилоніті, бентоніті, ілліті, палигорськіті та їх активованих формах. Показано, що сорбційна здатність досліджуваних матеріалів до зазначених токсикантів обумовлена механізмами катіонного обміну та реакцій комплексоутворення на поверхні мінералів.

Природний цеоліт, попередньо насичений іонами Ca^{2+} , запропоновано використовувати для вилучення фосфат-іонів з водних середовищ [145]. Основним механізмом вилучення вказаних токсикантів є хімічне осадження важкорозчинних сполук (CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), що утворюються у результаті взаємодії фосфат-аніонів з катіонами Ca^{2+} . Однак ефективно процес осадження даних сполук може відбуватися у дуже вузькому діапазоні $\text{pH} = 8,2 \div 8,7$.

Значну увагу дослідники приділяють неорганічним сорбентам на основі оксидів (MnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Sb_2O_5 та ін.) та гідроксидів металів, зокрема різних форм шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) (аніонообмінних глин або гідроталькітоподібних матеріалів) [146–149]. Перевагою більшості зазначених матеріалів є їх специфічна властивість перебувати в залежності від pH в якості як катіоно-, так і аніонообмінників відповідно до механізму дисоціації гідроксильних груп поверхні сорбентів [31]:



Запропоновано для вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr гідроксиди феруму, мангану, титану, алюмінію, силіцію та стибію [146, 148, 150, 151].

Високу ефективність (99 %) відносно Sr(II) у широкому діапазоні рН = (2,3 ÷ 12,0) виявляє сорбент Sb(III)/Sb₂O₅, отриманий золь-гель методом [151], що обумовлено негативним зарядом поверхні сорбенту (ізоелектрична точка при рН = 2,1). Однак збільшення концентрації іонів Ca²⁺ у водному розчині до 0,1 моль/дм³, на відміну від іонів Na⁺ та K⁺, зумовлює зменшення коефіцієнтів розподілу Sr(II) з 10⁷ до (10³–10²) см³/г.

Для вилучення важких металів та фосфат-іонів з водних середовищ запропоновано оксиди марганцю [152], заліза-міді [153], алюмінію [154] та цирконію [155]. Значний ряд публікацій присвячено вилученню U(VI) залізовмісними сорбентами – оксидами [156] та ШПГ [157].

Останнім часом активно досліджуваними сорбентами для селективного вилучення неорганічних токсикантів, зокрема їх аніонних форм, з водних середовищ є ШПГ складу [(Me^{II})_{1-x}(Me^{III})_x(OH)₂]^{x+}·[(Aⁿ⁻)_{xn}·mH₂O], де Me^{II} та Me^{III} – дво- та трьохзарядні катіони, відповідно, Aⁿ⁻ – аніон, n – валентність аніона, x – коефіцієнт, що позначає мольне співвідношення [Me^{II}]/[Me^{II} + Me^{III}], mH₂O – молекули води в міжшаровому просторі [158–160]. Завдяки особливостям кристалічної структури зазначені матеріали мають унікальні фізико-хімічні властивості катіоно- та аніонообмінників. ШПГ складаються з позитивно заряджених в результаті ізоморфного заміщення Me^{II} на Me^{III} октаедричних шарів бруситового типу, між якими розташовуються молекули води та різні компенсуючі аніони, заміщення яких в міжшаровому просторі відбувається зі збереженням первинної структури матеріалу.

У роботах [161–164] розглянуто сорбційне вилучення ⁹⁰Sr, ⁹⁰Y, ⁶⁰Co та U(VI) Mg/Al- та Mg/Nd-ШПГ з CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, S₄²⁻ та іншими аніонами в міжшаровому просторі ШПГ Mg(II), Al(III) та Nd(III). Встановлено [161, 164], що ШПГ, які містять карбонат-іони у міжшаровому просторі, мають низьку сорбційну здатність відносно U(VI), а сорбенти з полісульфід-іонами ефективно вилучають з водних середовищ лише катіонну форму U(VI) – UO₂²⁺. Присутність комплексоутворюючих лігандів у водному розчині практично не впливає на сорбцію ⁹⁰Sr сорбентами на основі ШПГ Mg/Al та Mg/Nd, на відміну від ⁹⁰Y (при

додаванні етилендіамінтетраоцтової кислоти його K_d зменшуються у ≥ 50 разів) [162]. Низька сорбція ^{60}Co спостерігається для ШПГ-Mg-Al-OH (K_d становить $50 \text{ см}^3/\text{г}$), у той же час карбонатні форми Mg/Al- та Mg/Nd-ШПГ є значно ефективнішими ($K_d = 2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$) [163].

Авторами [157] показано, що найбільш селективною по відношенню до U(VI) є Mg/Fe-ШПГ навіть у карбонатній формі зі співвідношенням $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ у структурі бруситового шару 2:1, що обумовлено утворенням міцних залізовмісних потрійних поверхневих комплексів у міжшаровому просторі сорбенту.

Перспективним є застосування ШПГ для вилучення важких металів та фосфат-іонів [101, 165–169]. У роботі [167] встановлено, що нітратні форми Zn/Al- та Mg/Al-ШПГ є досить ефективними сорбентами для вилучення фосфат-іонів з водних середовищ при $\text{pH} = 6,0 \div 9,0$ ($\geq 90\%$). Величини максимальної сорбції у 3 рази вищі для сорбенту на основі Zn/Al-ШПГ ($24,8 \text{ мг/г}$), на відміну від Mg/Al-ШПГ ($9,78 \text{ мг/г}$). Авторами [166] вивчена сорбція фосфат- та хромат-аніонів на Mg/Fe-ШПГ після їх термообробки при різних температурах. Встановлено, що температура термообробки ШПГ істотно впливає на їх гідролітичну стійкість та сорбцію аніонів, яка з підвищенням температури термообробки матеріалів зростає. Досліджувані авторами сорбенти мають набагато більшу сорбційну ємність за фосфат-аніонами, ніж за хромат-аніонами. У схемі очищення водних середовищ від фосфат-іонів запропоновано [168] застосовувати хлоридну форму Mg/Fe-ШПГ. Оптимальне видалення зазначених аніонів з водного розчину відбувається в області $\text{pH} = 3,0 \div 7,5$, а при $\text{pH} > 8$ спостерігається різке зменшення ступеня вилучення аніонів.

Особливе місце серед неорганічних сорбентів для дезактивації радіоактивно забруднених вод, як показано в широкому ряді робіт [170–183], займають сполуки змішаних гексаціанофератів лужних та перехідних металів. Однак використання гексаціанофератів металів обмежене при їх практичному застосуванні для дезактивації радіоактивно забруднених вод внаслідок значної дисперсності часток зазначених матеріалів [31, 170–178].

Зменшити схильність гексаціанофератів металів до пептизації дозволяє іммобілізація гексаціанофератів металів на різних носіях: трепелі [179], цеоліті [180], ШПГ [181, 182], діоксиді титану [183] та ін.

Розроблено [183] для вилучення ^{90}Sr та ^{137}Cs , а також U(VI) та Th(IV) з радіоактивно забруднених водних середовищ термічно та поверхнево хімічно модифікований гексаціанофератом нікелю-калію гідратований діоксид титану. Автори встановили, що найбільш імовірним механізмом сорбції є осадження змішаного гексаціаноферату металів у поровому просторі композиційного сорбенту. Однак селективність зазначеного сорбенту суттєво залежить від рН та при значних концентраціях конкуруючих іонів (NH_4^+ , Ca^{2+}) спостерігається зменшення його сорбційної здатності.

Підвищений інтерес викликають матеріали на основі ШПГ, у міжшаровому просторі яких інтеркальовані гексаціаноферат-іони, що гарантує більш надійну фіксацію радіонуклідів та інших токсичних металів [181, 182, 184, 185].

У роботі [181] досліджено ШПГ різного катіонного складу ($\text{Me(II)} - \text{Mg, Cu, Ni, Zn, Me(III)} - \text{Al, Fe}$), інтеркальовані гексаціаноферат (II)-іонами, для вилучення радіоцезію. Встановлено, що ШПГ- $\text{Mg-Me(III)-Fe(CN)}_6$, де $\text{Me(III)} - \text{Al, Fe}$, вилучають ^{137}Cs з водного розчину дуже слабо, а ШПГ- $\text{Me(II)-Me(III)-Fe(CN)}_6$, де $\text{Me(II)} - \text{Cu, Ni, Zn, Me(III)} - \text{Al, Fe}$, є більш ефективними: K_d для ^{137}Cs складають $3 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Автори стверджують, що при заміщенні Mg^{2+} у структурі бруситового шару на Cu^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} відбувається істотне збільшення сорбційної здатності ШПГ до ^{137}Cs за рахунок утворення гексаціанофератних комплексів d -елементів, для яких притаманна висока здатність до вилучення ^{137}Cs , у матриці досліджуваних ШПГ.

Іншими авторами [182] також оцінена ефективність Zn/Al-ШПГ , інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами, щодо вилучення ^{137}Cs з водних середовищ. Показано, що вказаний сорбент є високоселективним до ^{137}Cs (максимальний ступінь очищення води – 99,8 %). Однак в умовах аварійних ситуацій при екстремному реагуванні вказаний сорбент є слабоефективним, оскільки для даного сорбційного матеріалу характерна тривала кінетика сорбції

(до ~ 140 год), що дозволяє застосовувати його тільки для дезактивації водних середовищ від радіоцезію в умовах, що не мають жорстких часових обмежень.

У продовження цієї роботи авторами [184–186] розглянуто вилучення U(VI) та важких металів (Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn (II)) з індивідуальних та багатокомпонентних водних розчинів Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціаноферат (II)-іонами. Результати дослідження [184] свідчать про високу сорбційну здатність даного сорбенту відносно U(VI) у широкому діапазоні рН=3,0÷9,0 та у присутності значних концентрацій іонів Na⁺, K⁺, Ca²⁺ та SO₄²⁻, HCO₃⁻-іонів, характерних як для природних, так і для стічних вод, що обумовлено утворенням комплексних сполук U(VI) з гексаціаноферат(II)-іонами, ізоморфним заміщенням UO₂²⁺ на Zn²⁺ у складі сорбенту у міжшаровому просторі сорбенту, а також іонним обміном гексаціаноферат (II)-аніонів з аніонними формами U(VI). Сорбція іонів важких металів з водних розчинів на зазначеному сорбенті обумовлена комплексоутворенням, іонним обміном та осадженням гідроксидів металів [186]. Найбільшу селективність зазначений сорбент виявляє до Cu(II) у широкому діапазоні рН, щодо інших важких металів, то найбільш ефективно їх вилучення спостерігається в слабкокислій та нейтральній областях рН.

У даний час особлива увага приділяється неорганічним сорбційним магнітним матеріалам, що містять в своєму складі гексаціаноферати металів та магнетит [187–190]. Такі сорбенти мають високу селективність до радіонуклідів, що вилучаються, та характеризуються унікальними магнітними властивостями.

Перевага неорганічних сорбентів з магнітними властивостями полягає в тому, що після завершення сорбції легко можна відокремлювати рідку та тверду фази за допомогою постійного магніту або магнітного сепаратора [191–193]. Модифікування поверхні матриці магнітних сорбентів дозволяє застосовувати їх в різних умовах та керувати їх селективними властивостями. Це значно спрощує процеси вилучення та концентрування радіонуклідів з водних середовищ.

Надання магнітних властивостей природним та синтетичним цеолітам підвищує їх технологічність за рахунок високої магнітної чутливості та високих сорбційних властивостей щодо іонів Cs та Sr [194, 195].

У роботі [187] досліджено магнітний сорбент на основі берлінської лазури, отриманий гідротермальним методом. Показано, що ефективність вилучення радіоізоотопу цезію з води зазначеним сорбційним матеріалом становить $> 99,7 \%$. Відомий спосіб отримання магнітного гексаціаноферату калію-титану при використанні TiO_2 та SiO_2 [189]. Встановлено, що такий сорбент дозволяє максимально вилучати іони цезію у широкому діапазоні рН, проте при концентрації $0,001$ та $0,1$ моль/дм³ Na^+ та K^+ коефіцієнти розподілу для цезію знижуються майже на порядок.

Методом співосадження отримано [193] магнітний композиційний сорбент на основі оксидів титану та заліза для вилучення U(VI) з водних середовищ та досліджено подальшу його десорбцію розчинами карбонату та бікарбонату натрію.

Результати авторів [196] свідчать про високу адсорбційну здатність магнітного Mg,Al -ШПГ, інтеркальованого цитрат-аніонами, до U(VI) у порівнянні з нітратною формою магнітного Mg-Al ШПГ при $\text{pH} = 6,0$. Це обумовлено утворенням хелатних комплексів між радіонуклідом та лігандом, що знаходиться у міжшаровому просторі. Однак при подальшому збільшенні рН ($> 6,0$) сорбція зазначеного радіонукліду на даному матеріалі знижується через домінування аніонних форм U(VI) .

Показано [197] застосування магнітної сепарації при вилученні урану та радію з водних розчинів сорбентами на основі гідроксосульфату заліза та фериту цирконію. Ступінь вилучення U(VI) на зазначених магнітних сорбентах досягає $\sim 95 \%$ при $\text{pH} = 7,0$, а в більш кислій області ($\text{pH} = 3,0$) сорбційна здатність матеріалів значно знижується за рахунок розчинення вказаних матеріалів.

Досить ефективним є застосування магнітного мезопористого кремнію МСМ-48 для вилучення з водних середовищ Pb(II) , Cu(II) , Cr(VI) та Cd(II) [198]. Показано, що максимальний ступінь вилучення іонів важких металів досягається

при дозі магнітного сорбенту 1 г/дм^3 та $\text{pH} = 4,0$: 97,8 % для Pb(II) , 94,92 % для Cu(II) , 91,8 % для Cr(VI) та 88,52 % для Cd(II) .

Ефективне очищення водних середовищ від фосфат-іонів досягається на мезопористому кремнії МСМ-41 з додаванням лантану [199]. Однак вилучення фосфат-іонів на вказаному матеріалі суттєво залежить від pH та тривалості сорбції: при $\text{pH} = 5,0 \div 7,0$ та часі контакту сорбенту з адсорбатом > 5 год досягається ступінь очищення 90 %, що обумовлено зарядом поверхні матеріалу.

Дослідженню сорбційних властивостей композиційного магнітного сорбенту на основі функціоналізованих аміно-груп графена, отриманого гідротермальним методом, по відношенню до Cr(VI) , Pb(II) , Hg(II) , Cd(II) та Ni(II) присвячена публікація [200]. Найбільш ефективно вилучення зазначених іонів металів, за винятком Cr(VI) , спостерігається у діапазоні $\text{pH} = 6 \div 7$, а для Cr(VI) – $1 \div 3,5$, що обумовлено конкуруючим впливом H^+ -іонів та протонуванням аміно-груп сорбенту.

Головним недоліком наведених вище магнітних матеріалів є технологічні складнощі при їх отриманні (наявність трьох та більше проміжних стадій підготовки) і, внаслідок цього, витрати у вигляді додаткових реагентів, що не завжди є економічно доцільним при очищенні значних об'ємів радіоактивно забруднених вод.

Неорганічні сорбенти на основі солей Zr , Ti та інших багатовалентних металів характеризуються значною ємністю, можливістю синтезу в формі, зручній для використання у динамічних умовах, та практично не здатні до набухання [31]. Досліджено сорбційне вилучення важких металів та радіонуклідів з водних середовищ титанатами калію та натрію, фосфатом, силікатом, фосфатосилікатом, оксофосфатом, пірофосфатом титану та цирконію, силікатом церію (III) [201–210]. Так, висока сорбційна здатність сорбентів, розглянутих у роботах [202, 203], до U(VI) обмежена вузькою областю $\text{pH} = (5,0 \div 6,0)$, де домінуючими формами U(VI) є катіонні. У ряду важких металів найбільшу ефективність титанати калію та натрію виявляють до Cu(II) , що обумовлено її здатністю сорбуватися за

рахунок дифузії [206]. Варто зазначити, що найбільш стійкими є фосфати цирконію, інші важкорозчинні солі Zr легко піддаються гідролізу [31].

У роботі [211] розглянуто сорбційні властивості щодо U(VI) цирконій-кремнеземистих сорбентів з різним вмістом Zr. Ступінь вилучення U(VI) з водних розчинів, що містять SO_4^{2-} та CO_3^{2-} -іони, вказаними сорбційними матеріалами становить (15–65) %. Однак застосування цирконій-кремнеземистих сорбентів для очищення карбонатвмісних водних розчинів від U(VI) при $\text{pH} = (6,0 \div 8,0)$ є слабо ефективним, що обумовлено перебуванням вказаного токсиканту у вигляді аніонних форм. Вилучення U(VI) у даному випадку відбувається лише за рахунок дисперсійної взаємодії сорбенту та сорбату у зв'язку з негативним зарядом поверхні цирконій-кремнеземистих сорбентів.

Модифікований цирконієм Mg/Fe-ШПГ карбонатної форми виявляє високу селективність по відношенню до фосфат-іонів при $\text{pH} < 7,0$ [212], що пов'язано з утворенням аморфної фази гідроксиду цирконію в структурі ШПГ. При $\text{pH} > 7,0$ спостерігається різке зменшення величин сорбції фосфат-іонів на вказаному сорбенті.

Висока ефективність вилучення іонів Sr^{2+} (98 %) та Cs^+ (97 %) з водних середовищ, що моделюють ґрунтові води, характерна для сорбентів на основі силікатів титану типу $\text{M}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (де $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$), що мають тривимірну «цеолітоподібну структуру» [213]. Однак при значному вмісті іонів Na^+ ($\geq 0,5$ моль/дм³) спостерігається суттєве зменшення коефіцієнтів розподілу для Sr^{2+} та Cs^+ на 1–3 порядки.

Надзвичайно високу селективність до катіонів металів проявляють солі гетерополікислот складу $\text{M}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Si}$; $\text{Y} = \text{Mo}, \text{W}$; M – іон лужного металу або NH_4^+ [133, 214–217]. Зазначені матеріали застосовують в якості колектору при концентруванні радіонуклідів з водних середовищ [214, 215].

Авторами [216] досліджено вилучення Cs^+ та Sr^{2+} молібдофосфатом стануму. Встановлено, що при $\text{pH} > 3,0$ для стронцію, на відміну від цезію, спостерігається стрімке зростання сорбції та у діапазоні $\text{pH} = 7,0 \div 10,0$

досягається його максимальне вилучення. Для цезію при вказаних величинах рН характерним є зменшення сорбції. Присутність іонів Na^+ ($> 0,1$ моль/дм³) у водному розчині спричиняє зменшення сорбційної здатності молібдофосфату стануму як до Cs^+ , так і до Sr^{2+} .

Проведено [217] порівняльну оцінку молібдофосфату амонію, гексаціаноферату (II) калію-цинку та композитного матеріалу на основі оксиду магнію і поліакрилонітрилу щодо вилучення з водних середовищ (рН = 1,0 ÷ 7,0) ^{90}Sr , ^{140}La , ^{60}Co , Ni^{2+} та Zr^{4+} . Ефективність сорбційних матеріалів відносно вказаних катіонів металів зростає зі збільшенням величини рН, що пов'язано зі зменшенням конкуруючого впливу H^+ у випадку гексаціаноферату (II) калію-цинку та молібдофосфату амонію, а також з амфотерними властивостями композитного матеріалу на основі оксиду магнію і поліакрилонітрилу, поверхня якого зі збільшенням рН втрачає поступово свій позитивний заряд (ізоелектрична точка при рН = 12,0), таким чином зменшуючи відштовхування катіонів металів від поверхні зазначеного матеріалу. Так, при рН = 7,0 коефіцієнти розподілу для Sr^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} становлять, відповідно, мг/дм³: молібдофосфат амонію – 1500, 1050, 1700; гексаціаноферат (II) калію-цинку – ~2400, 1600, ~2300; композитний матеріал на основі оксиду магнію і поліакрилонітрилу – 2100, 2200, 2700.

Недоліком застосування сорбентів на основі солей гетерополікіслот є їх висока розчинність за винятком кислого та нейтрального діапазону рН. Крім того, у природній воді вказані матеріали, як і у випадку гексаціанофератів металів, схильні до пептизації, що є небажаним явищем через складнощі при їх застосуванні для селективного концентрування токсикантів та потребує попереднього розбавлення досліджуваних зразків води [31].

Раціональний вибір найбільш ефективних сорбентів для кожного окремого токсиканта, а також можливість комбінації матеріалів у технології водопідготовки залежить від типу природних вод, їх катіонно-аніонного складу та ступеню і виду забруднення, а також поглинальної здатності конкретного сорбційного матеріалу.

Висновки до розділу 1

Проведений аналіз джерел наукової літератури свідчить про те, що ресурси питної води в Україні, у тому числі у Вінницькій області, обмежені. Це обумовлено кліматичними, географічними та геологічними особливостями території. Якість вихідної води джерел питного водопостачання, що формуються природними поверхневими та підземними водами, переважно не задовольняє вимоги нормативних документів для її безпосереднього вживання в якості питної води.

Встановлено, що у зв'язку зі збільшенням масштабів антропогенного та техногенного навантаження на природні водні ресурси, а також підвищенням попиту на питну воду залишається актуальною необхідність усунення радіоактивних, особливо ^{137}Cs , ^{90}Sr , U(VI) , та інших неорганічних екотоксикантів, у тому числі важких металів та фосфат-іонів, екологічно та економічно доцільними методами.

Існуючі традиційні шляхи покращення якості вод джерел питного водопостачання мають ряд недоліків, що обмежують їх використання для очистки великих об'ємів вод з низьким рівнем забруднень (але недостатнім для забезпечення високої якості води питного призначення), отже вони потребують вдосконалення.

Показано, що на сьогодні особливо ефективним для очистки водних середовищ від токсикантів різної природи є сорційний метод з використанням неорганічних сорбційних матеріалів, яким притаманна висока сорбційна здатність та радіаційна і хімічна стійкість.

Тому актуальною залишається проблема створення та дослідження нових неорганічних сорбційних матеріалів та пошук раціональних умов їх застосування для підвищення якості вод природних джерел водопостачання.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Об'єктом дослідження даної роботи є процеси сорбційної очистки модельних та природних водних середовищ від радіонуклідів – ^{137}Cs , ^{90}Sr , U(VI) , важких металів – Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , та фосфат-іонів синтетичними матеріалами: магнетитом, калій-цинковим гексаціанофератом (II), магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II), карбонатними, кальцинованими та інтеркальованими комплексонами, гексаціанофератом міді (II) і гексаціаноферат (II)-іоном формами Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ для покращення якості вод, зокрема джерел питного водопостачання.

Вибір для дослідження зазначених неорганічних токсикантів обумовлено можливістю їх потрапляння до джерел питного водопостачання у результаті наявних та потенційних забруднень, зумовлених географічними та геологічними особливостями, а також промисловими потужностями Вінницької області. Природне середовище та населення вказаного регіону знаходиться у зоні трансмежового радіаційного впливу внаслідок близькості розташування до об'єктів атомної енергетики при виникненні позаштатних аварійних ситуацій (зокрема, ризику неконтрольованих викидів радіоізотопів ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co на Хмельницькій, Рівненській, Южно-Українській АЕС). Це є надзвичайно актуальним у зв'язку з продовженням строку експлуатації енергоблоків зазначених АЕС України, що передбачено «Комплексною програмою робіт з продовження терміну експлуатації діючих енергоблоків АЕС», затвердженою Розпорядженням Кабінету Міністрів України від 29 квітня 2004 р. № 263-р, [218] та на підставі «Енергетичної стратегії України на період до 2035 р. «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» [219]. Крім того, значна територія Вінницької області розміщується у південно-західній частині Українського кристалічного щита, сформованого метаморфічними та магматичними породами, в тому числі уранвмісними та гранітними, що зумовлює ризик природного

радіаційного забруднення джерел питного водопостачання U(VI), ^{226}Ra , ^{230}Th та іншими природними радіоізотопами через численні розломи в структурі даного кристалічного масиву. Діяльність ТЕС (м. Ладижин) та підприємств хімічної промисловості провокує створення умов для надходження у водні об'єкти важких металів. Також серйозну загрозу для поверхневих та підземних вод становлять відходи хімічного виробництва – фосфогіпсу та фосфатні шлами, що знаходяться поблизу р. Тяжилівка (м. Вінниця) [220], а також стічні води підприємств побутової хімії, які використовують фосфатну сировину.

У роботі для покращення якості водних середовищ обрано сорбційний метод очистки (доочистки) у зв'язку з його доступністю, результативністю та низькою вартістю, а також простотою застосування при швидкому реагуванні в умовах надзвичайних аварійних ситуацій, що становлять загрозу екологічній безпеці джерел питного водопостачання. Вибір конкретних типів сорбційних матеріалів залежав від хімічної природи та фізико-хімічних властивостей вказаних неорганічних токсикантів. Варто зазначити, що застосування сорбентів з магнітними властивостями значно спрощує відокремлення рідкої фази та дозволяє забезпечити повну автоматизацію процесів водоочистки шляхом використання магнітної сепарації, що є особливо важливим при вилученні та концентруванні радіонуклідів з водних середовищ.

Крім того, вивчали якість підземних вод найбільш поширеного у Вінницькій області водоносного комплексу в тріщинуватій зоні кристалічних порід докембрію і продуктів їх вивітрювання на прикладі підземних джерел Вінницького району (с. Стрижавка, Вінницький район) та найбільших питних водозаборів верхньої (від витоків до м. Вінниці) і середньої (від м. Вінниці до смт Олександрівки Миколаївської області) ділянок р. Південний Буг у межах Вінницької області, яка є найбільшим водокористувачем в басейні цієї ріки.

Отримані результати мають важливе значення при розробці рекомендацій покращення якості джерел питного водопостачання як Вінницької області, так і інших територій України, а також сприяють підвищенню рівня екологічної

безпеки водних об'єктів держави загалом. Детальну оцінку якості джерел питного водопостачання наведено в Додатку Б.

2.1.1. Водні середовища

Для досліджень використовували наступні водні середовища:

- модельні водні розчини, що містили радіонукліди, важкі метали та фосфат-іони;
- реальні водні середовища – природні поверхневі, підземні та шахтну води різного сольового складу.

Робочі радіоактивні розчини, що містили ^{137}Cs і ^{90}Sr (середня енергія β -випромінювання для ^{137}Cs складає $1,87 \cdot 10^{-1}$ МеВ/Бк·с, для ^{90}Sr – $1,96 \cdot 10^{-1}$ МеВ/Бк·с [221]), готували зі зразкових радіоактивних розчинів (ЗРР) вказаних радіонуклідів. Питома активність розчинів (A) ^{137}Cs та ^{90}Sr становила $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, що дозволяло надійно визначати вміст радіонуклідів.

Водні розчини Cs(I), Sr(II), U(VI), фосфат-іонів та Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) готували шляхом розчинення у 100 см³ дистильованої води відповідних наважок їх солей: CsCl, SrCl₂, UO₂SO₄·3H₂O, KH₂PO₄ кваліфікації «х.ч.» та CuSO₄·5H₂O, CoSO₄·7H₂O, CdSO₄·8H₂O, NiSO₄·7H₂O кваліфікації «ч.д.а.». Вихідна концентрація фосфат-іонів у робочих водних розчинах становила 50 мг/дм³, інших досліджуваних токсикантів – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Для визначення конкуруючого впливу макрокомпонентів природних вод на сорбційне вилучення досліджуваних токсикантів використовували водні розчини катіонів Na⁺, K⁺, Ca²⁺ та аніонів SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ з концентраціями (20–200) мг/дм³, які готували розчиненням у дистильованій воді їх відповідних солей: NaCl, KCl, CaCl₂·6H₂O, Na₂SO₄, NaHCO₃, NaNO₃ кваліфікації «х.ч.».

Необхідні кількості 1 моль/дм³ NaCl додавали до модельних розчинів для встановлення у досліджуваних модельних розчинах іонної сили (I_{NaCl}) 0,01.

Десорбуючі водні розчини NaOH, Na₂CO₃ та H₂SO₄ при вивченні десорбції фосфат-іонів зі зразків Mg/Fe-ШПГ готували з відповідних фіксаналів.

Для визначення ефективності сорбційного вилучення ^{137}Cs застосовували природну поверхневу воду складу (за макрокомпонентами), мг/дм³: загальний солевміст 376, $\text{Cl}^- \approx 10$, $\text{SO}_4^{2-} \approx 19$, $\text{Na}^+ \approx 21,5$, $\text{K}^+ \approx 8,7$, $\text{Ca}^{2+} \approx 88$, $\text{Mg}^{2+} \approx 14$, рН $\approx 7,94$, в яку додатково вводили ^{137}Cs зі ЗРР.

Сорбційне концентрування ^{137}Cs на магнітному калійцинковому гексаціанофераті (II) проводили з природних водних вод, склад (за макрокомпонентами) яких наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Склад (за макрокомпонентами) зразків вод для сорбційного концентрування ^{137}Cs

Показник	Зразки вод			
	водопровідна	поверхнева		підземна
		№ 1	№ 2	
рН	7,10	7,15	7,20	7,10
Сухий залишок, мг/дм ³	546	2227	3879	531
Жорсткість, мг-екв/дм ³	8,45	23,6	36,0	8,5
Лужність, мг-екв/дм ³	8,1	10,0	8,5	8,5
NO_3^- , мг/дм ³	0,5	430	50	0,5
Cl^- , мг/дм ³	27,7	153	969	27,7
F^- , мг/дм ³	–	0,47	0,35	0,79
SO_4^{2-} , мг/дм ³	28,8	182,4	158,4	26,4
Na^+ , мг/дм ³	34,5	49	122	27,6
Ca^{2+} , мг/дм ³	60	–	–	156

У досліджувані зразки вод додатково вводили ^{137}Cs у кількості 0,05–1 Бк/дм³ та стабільний ізотоп Cs^+ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Підготовлені зразки вод витримували протягом 24 год для встановлення ізотопної рівноваги.

Склад природних вод, з яких проводили сорбційне концентрування Cu(II) на магнітному калійцинковому гексаціанофераті (II) та інтеркальованій гексаціаноферат (II)-іоном формі Zn/Al-ШПГ, наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Склад (за макрокомпонентами) зразків вод для сорбційного концентрування Cu(II)

Показник	Зразки вод	
	поверхнева	підземна
pH	7,15	7,10
Сухий залишок, мг/дм ³	2227	531
Жорсткість, мг-екв/дм ³	23,6	8,5
Лужність, мг-екв/дм ³	10,0	8,5
NO_3^- , мг/дм ³	430	0,5
Cl^- , мг/дм ³	153	27,7
SO_4^{2-} , мг/дм ³	182,4	26,4
Na^+ , мг/дм ³	49	27,6

Для визначення ефективності сорбційного вилучення урану (VI) застосовували реальну стічну високомінералізовану шахтну воду ДП «СхідГЗК» (м. Жовті Води, Дніпропетровська обл.) складу (за макрокомпонентами), мг/дм³: загальний солеміст 1500, $\text{HCO}_3^- > 250$, $\text{CO}_3^{2-} \approx 30$, $\text{SO}_4^{2-} > 450$, $\text{Ca}^{2+} \approx 170$, $\text{Na}^+ \approx 240$, $U_{\text{природ.}} \approx 0,85$, pH ≈ 8 . Детальний склад наведено в роботі [222].

Оцінку ефективності сорбційного вилучення фосфат-іонів досліджували з використанням зразків природних поверхневих вод (р. Остер, Чернігівська обл. та р. Либідь, м. Київ) складу (за макрокомпонентами), мг/дм³: р. Остер – загальний солеміст 653, Cl^- 64, SO_4^{2-} 9,6, PO_4^{3-} 3,9, Ca^{2+} 180, Na^+ 29, K^+ 6,3, Mg^{2+} 6,0; р. Либідь – загальний солеміст 880, Cl^- 163, SO_4^{2-} 91,2, PO_4^{3-} 0,74, Ca^{2+} 170, Mg^{2+} 4,8, pH 7,9.

Окремі експерименти з сорбційного концентрування фосфат-іонів на кальцинованій формі Mg/Fe-ШПГ проводили з природних поверхневої (р. Хомора, Хмельницька обл.) та підземних вод (м. Київ), склад (за макрокомпонентами) яких наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Склад (за макрокомпонентами) зразків вод для сорбційного концентрування фосфат-іонів

Показник	Зразки вод			
	Поверхнева (р. Хомора, Хмельницька обл.)	Підземна (м. Київ)		
		№ 1	№ 2	№ 3
pH	8,3	8,03	7,51	7,94
Сухий залишок, мг/дм ³	590	375	398	376
Жорсткість, мг-екв/дм ³	8,0	5,6	5,3	5,2
Лужність, мг-екв/дм ³	6,4	6,6	6,9	5,9
Cl ⁻ , мг/дм ³	29	2,1	2,8	10,0
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	0,15	0,01	0,02	0,16
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	72	<4	<4	19
Na ⁺ , мг/дм ³	24	29	16,3	21,5
K ⁺ , мг/дм ³	8,4	9	10,1	8,7
Ca ²⁺ , мг/дм ³	130	81	90,2	88
Mg ²⁺ , мг/дм ³	18	18	9,7	14

Досліджені в роботі підземні джерела Вінницького району (с. Стрижавка) відносяться до гідрогеологічної області тріщинних і пластово-порових вод Українського кристалічного щита. За хімічним складом води – гідрокарбонатні магнієво-кальцієвого або кальцієвого типу з мінералізацією 400,0–800,0 мг/дм³. Родовища експлуатуються свердловинами глибиною від 60–80 м у місцях неглибокого залягання кристалічних порід до 120–150 м, де вони перекриті осадовими, переважно глинистими породами [223].

Питні водозабори верхньої (від витоку до м. Вінниці) та середньої (від м. Вінниці до смт Олександрівки Миколаївської області) ділянок р. Південний Буг у межах Вінницької області характеризуються різними природними умовами формування якості води: верхня знаходиться на заболоченій території в зоні достатньої водності, середня – на території з виходом на поверхню гірських порід,

є приймачем найбільших приток (різних за своїми гідрологічними особливостями) і відноситься як до зони достатньої водності (у верхній і середній частинах), так і до зони недостатньої водності (у нижній частині) [224, 225]. У кінцевому розрахунку були вибрані 4 пункти гідроекологічних і санітарно-гігієнічних спостережень, згрупованих в порядку їх розташування за течією і представлених в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Розподілення пунктів гідроекологічних та санітарно-гігієнічних спостережень в басейні р. Південний Буг

№ п/п	Джерело забору води	Пункти спостереження	Відстань від гирла, км	Забрано прісної поверхневої води, млн м ³ /рік
Верхня ділянка				
1	р. Південний Буг	м. Хмільник, питний водозабір	652,0	1,3
2	р. Південний Буг (Сабарівське водосховище)	м. Вінниця, питний водозабір	582,0	34,9
Середня ділянка				
3	р. Південний Буг (Ладизинське водосховище)	с. Маньківка, м. Ладизин питний водозабір	413,0	1,9
4	р. Південний Буг	с. Олексіївка, питний водозабір м. Южноукраїнськ	153,0	3,1

Зроблено оцінку якості води верхньої та середньої ділянок р. Південний Буг у районі потужних питних водозаборів, а також підземних вод водоносного комплексу в тріщинуватій зоні кристалічних порід докембрію на репрезентативній ділянці Вінницького району.

Показано, що за екологічними та гігієнічними критеріями річкові води в період літньо-осінньої межени в цілому характеризуються за блоками органолептичних, загальносанітарних хімічних, гідробіологічних, мікробіологічних показників і токсикологічних показників хімічного складу води

як перехідні від 2 до 3 класу – від «доброї» до «задовільної» прийнятної якості, однак за блоком паразитологічних показників і радіаційної безпеки якість води була «відмінною», «бажаною» за весь період досліджень; підземні води характеризуються «відмінною» якістю за блоками органолептичних, мікробіологічних, паразитологічних показників і радіаційної безпеки (1 клас); як перехідні за якістю від «відмінної» до «доброї», чистих за блоками токсикологічних і загальносанітарних показників хімічного складу води (2 клас).

Проведено порівняння еколого-гігієнічного стану верхньої і середньої ділянок р. Південний Буг в районі репрезентативних питних водозаборів. Встановлено, що порівняно з верхньою ділянкою середня має дещо кращі органолептичні властивості (в 2–3 рази нижча кольоровість і в 5–6 разів менша каламутність) і гідробіологічні характеристики (біомаса і чисельність фітопланктону нижчі в 2,6–4,6 разів), більш чітко виражену диференціацію соляного складу води (з півночі на південь) і, відповідно, дещо вищі значення жорсткості і лужності, відносно непогану аерацію водних мас; характеризується дещо нижчим рівнем забруднення органічними речовинами, залізом загальним і марганцем, серед біогенних сполук – азотом амонійним і нітритним, проте дещо вищим – азотом нітратним і фосфором фосфатів. Ці різниці величин показників знаходяться у межах одного-двох класів якості води.

Встановлено загальний перелік пріоритетних показників якості води, які є визначальними при коригуванні існуючої технології водопідготовки на очисних спорудах репрезентативних питних водозаборів в басейні р. Південний Буг та підземних вод Вінницького району. Показано, що особливої уваги при водопідготовці вказаних джерел потребують наступні пріоритетні показники: загальна жорсткість та лужність, кольоровість, запах, органічні (за ПО, ХСК і БСК_п) та біогенні (азот амонійний, нітритний і нітратний, фосфор фосфатів) речовини, чисельність фітопланктону і наявність загальних коліформ, вміст токсикологічних показників неорганічної (залізо, марганець) та органічної (нафтопродукти, СПАР) природи, а також ряд токсикологічних компонентів,

природний вміст яких відповідав 2 класу якості, але перевищував нормативні вимоги до питної води (алюміній, нікель, свинець).

Запропоновано додатково до існуючих технологічних схем сучасні способи інтенсифікації процесів кондиціювання води за пріоритетними показниками, які включають реагентні та фізичні методи покращення технологічних умов і процесів водопідготовки, особливо з врахуванням розроблених нами методів очищення вод від радіонуклідів, токсичних важких металів та фосфат-іонів.

Слід зазначити, що аналіз стану якості води в джерелах питного водопостачання та шляхів покращення її якості є актуальним не тільки для Вінницької обл., а й для більшості областей України, а також за її межами. Особливостей в рівні забруднення та природи забруднюючих речовин у Вінницькій обл. нами не виявлено, за виключенням незначного перевищення у воді згідно чинним нормативним документам фосфат-іонів. А запропоновані нами сорбційні матеріали можуть бути корисними не тільки для Вінницької обл., а й для всієї України. Більш детальна оцінка якості джерел питного водопостачання показана на прикладі Вінницької обл. в Додатку Б.

2.1.2. Синтез сорбційних матеріалів

Синтез магнетиту. У колбу об'ємом 1 дм³ з 300 см³ дистильованої води, оснащену електродами для вимірювання рН, у проточній атмосфері азоту при постійному перемішуванні додавали зі швидкістю 2,5 м³/хв 200 см³ розчину, підкисленого 2 см³ H₂SO₄, що містив по 0,05 моль Fe₂(SO₄)₃·9H₂O та FeSO₄·7H₂O. Далі реакційну суміш підлугували до рН = 10,0 ± 0,5 додаванням 50 % розчину NaOH. Утворений після осадження чорний осад відстоювали у матковому розчині при 70 °С протягом 2 год та залишали на ніч у слабкому потоці азоту. Потім за допомогою постійного магніту осад відокремлювали, декілька разів промивали водою до постійного рН = 7 та висушували в сушильній шафі при 70 °С. Після цього осад, що легко розпадається при натисканні товкачиком, розтирали в агатовій ступці та отриманий сорбент (Fe₃O₄) зберігали в закритому поліетиленовому посуді до використання.

Синтез калійцинкового гексаціаноферату (II). Сорбент складу $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ($KZnHCFe$) отримували осадженням цинку гексаціанофератом (II) калію. Для цього до розчину, що містив 0,01 моль $Zn(NO_3)_2$ у 100 см^3 дистильованої води, повільно при перемішуванні зі швидкістю $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ додавали 100 см^3 розчину, що містить 0,07 моля $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Після цього суміш перемішували ще 2 год та залишали на ніч для повного осадження. Потім утворений білий осад 5 разів відмивали дистильованою водою на воронці Бюхнера з фільтром «синя стрічка» та отриманий сорбент висушували при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ у сушильній шафі.

Синтез магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II). Свіжоосаджений чорний осад, отриманий при взаємодії еквімолярної суміші $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ та $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ з $NaOH$ при $pH = 10 \pm 0,5$ в атмосфері азоту, відмивали в реакційній колбі декілька разів охолодженою дистильованою водою, що не містила кисень, за допомогою магніту. До отриманого осаду додавали 250 см^3 розчину, що містить 10,92 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, та перемішували у потоці азоту протягом 4 год. Потім за допомогою перистальтичного насоса вводили зі швидкістю $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ $38,75 \text{ см}^3$ розчину 1 моль/ дм^3 $Zn(NO_3)_2$. Після цього суміш перемішували ще протягом 3 год, відмивали осад дистильованою водою за допомогою магніту, сушили при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ та зберігали до використання у закритому посуді. Отриманий композиційний сорбент складу $Fe_3O_4/K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ($Fe_3O_4/KZnHCFe$) містив по $\sim 50 \text{ мас. \%}$ магнетиту та змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II).

Синтез карбонатних та кальцинованих форм Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ. У роботі для досліджень отримано Zn/Al -ШПГ карбонатної (Zn_2Al -ШПГ) та кальцинованої форм (Zn_2Al -КШПГ) зі співвідношенням $[Zn(II)]/[Al(III)]$ у структурі бруситоподібного шару, рівним 2:1, а також Mg/Fe -ШПГ карбонатної (Mg_2Fe -ШПГ, Mg_3Fe -ШПГ, Mg_4Fe -ШПГ) та кальцинованої (Mg_2Fe -КШПГ, Mg_3Fe -КШПГ, Mg_4Fe -КШПГ) форми зі співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у структурі бруситоподібного шару, рівним 2:1, 3:1 та 4:1, відповідно. Карбонатні форми сорбентів отримували методом співосадження з розчинів сумішей солей $Zn(NO_3)_2$ та $Al(NO_3)_3$ – для Zn/Al -ШПГ, а також $Mg(NO_3)_2$ та $Fe(NO_3)_3$ – для Mg/Fe -ШПГ у

присутності NaOH та Na₂CO₃ згідно методик, наведених у роботах [226, 227]. Термічну обробку (кальцинацію) отриманих зразків проводили протягом 2 год при 400 °С у муфельній печі.

Синтез інтеркальованих комплексонами форм Zn/Al-ШПГ. Інтеркальовані комплексонами (аніонами етилендіамінтетраоцтової (ЕДТА) та диетилентриамінпентаоцтової (ДТПА) кислот) форми Zn/Al-ШПГ складу [Zn₄Al₂(OH)₁₂](ЕДТА)·8H₂O (Zn/Al-ЕДТА) та [Zn₄Al₂(OH)₁₂](ДТПА)·8H₂O (Zn/Al-ДТПА) отримували за аніоно-обмінною реакцією шляхом взаємодії змішаного цинк-алюмінієвого оксиду, синтезованого співосадженням з розчинів 0,67 моль/дм³ ZnCl₂ та 0,33 моль/дм³ AlCl₃, з водним розчинами ЕДТА або ДТПА, для приготування яких використовували дистильовану воду без CO₂, в атмосфері азоту згідно методик, наведених у роботах [226, 228].

Синтез інтеркальованої гексаціаноферат(II)-іоном форми Zn/Al-ШПГ. Інтеркальовану гексаціаноферат (II)-іоном форму Zn/Al-ШПГ складу Zn₄Al₂(OH)₁₂[Fe(CN)₆]_{0,5}·nH₂O (Zn/Al-FeCN) отримували шляхом співосадження з розчинів солей 2 моль/дм³ Zn(NO₃)₂ та 1 моль/дм³ Al(NO₃)₃ у присутності K₄Fe(CN)₆ при рН = 10,2 в атмосфері азоту за методиками, наведеними у роботах [182, 229].

Синтез інтеркальованої гексаціанофератом міді (II) форми Zn/Al-ШПГ. Отримання сорбенту (Zn/Al-CuFeCN) проводили шляхом сорбції Cu(II) з водного розчину при її вихідній концентрації 2,5·10⁻⁴ моль/дм³ зразком Zn/Al-FeCN при рН = 4,0 та співвідношенні V/m = 100. Раніше авторами [170] встановлено, що сорбент Zn/Al-FeCN має високу ефективність для вилучення з водних розчинів Cu(II) (99,7%) при зазначеному рН. При цьому біла тверда фаза Zn/Al-FeCN набуває червоно-бурого відтінку забарвлення, притаманного для гексаціаноферату міді (II) [15], що є наочним підтвердженням процесу утворення комплексних сполук Cu(II) з [Fe(CN)₆]⁴⁻-іонами в міжшаровому просторі сорбенту. Дослідження міцності зв'язування Cu(II) зі [Fe(CN)₆]⁴⁻-іонами в міжшаровому просторі зразка Zn/Al-CuFeCN шляхом визначення ступеня десорбції зазначеного іона важкого металу водним розчином при різних

значеннях рН = (3,0÷9,0) показало, що після десорбції у водних розчинах Cu(II) практично не виявлено. Це свідчить про міцну фіксацію вказаного іону металу у структурі сорбенту.

Досліджені у роботі синтезовані зразки сорбентів ідентифікували на підставі даних рентгено-фазового та хімічного аналізу, а також інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії.

2.2 Методи дослідження

2.2.1. Радіометричний метод визначення активності ^{137}Cs , ^{90}Sr та ^{40}K

Визначення $\Sigma\beta$ -активності ^{137}Cs та ^{90}Sr , а також при дослідженні сорбційного концентрування з природних вод – ^{40}K , здійснювали радіометричним методом на β -радіометрі «КРК-1-01А» по сухому залишку аліквоти розчину або сухій наважці сорбенту в експериментах з сорбційного концентрування з природних вод. При використанні вказаного методу відбирали аліквоту розчину 3 см³ (до та після сорбційного очищення досліджуваного водного середовища) або 0,5000 мг наважки повітряно-сухої твердої фази, яку попередньо розтирали, розміщували її на алюмінієвій чашці стандартної геометрії ($S_{\text{чашки}}=9,07 \text{ см}^2$), упарювали насухо та проводили вимірювання $\Sigma\beta$ -активності 5 разів для статистичної обробки даних, тривалість одного виміру – 1000 с.

Калібрування β -радіометра «КРК-1-01А» при дослідженні природних вод проводили за ізотопом ^{40}K , використовуючи попередньо розтерту сіль KCl кваліфікації «х.ч.» та виходячи з розрахунку, що наважка 1,000 г KCl відповідає активності 14,77 Бк. Визначення активності ^{137}Cs проводили відразу після проведення експерименту, ^{90}Sr – через 18 діб після встановлення рівноваги $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, без радіохімічного відокремлення препарату Sr.

2.2.2. Фотометричний метод визначення концентрацій U(VI) та фосфат-іонів

Фотометричне визначення концентрації U(VI) проводили згідно методики [230], що ґрунтується на утворенні забарвленої комплексної сполуки ураніл-іонів з арсеназо III – найбільш чутливим та селективним реагентом. Для цього аліквоту

розчину 10 см^3 поміщали у мірну колбу ємністю 25 см^3 , додавали $10,0 \text{ см}^3$ 12 моль/дм^3 азотної кислоти, попередньо обробленої сечовиною ($10 \text{ г } (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ додавали до $1 \text{ дм}^3 \text{ HNO}_3$), доливали 3 см^3 $0,25 \%$ водного розчину арсеназо III, дистильовану воду до мітки та перемішували. Вимірювання оптичної густини отриманого розчину здійснювали через 20 хв на спектрофотометрі «КФК-3-01» у видимій області спектру при $\lambda=656 \text{ нм}$, товщині кювети 3 см відносно «холостого» розчину. Межа визначення становила 5 мкг U(VI)/дм^3 .

Фотометричне визначення концентрації фосфат-іонів проводили згідно [107], застосовуючи реакцію утворення гетерополікомплексної сполуки фосфату з молібдатом амонію у присутності солей стибію, що при відновленні аскорбіною кислотою забарвлюється у синій колір. Для цього аліквоту розчину 25 см^3 поміщали у мірну колбу ємністю 50 см^3 , додавали $5,0 \text{ см}^3$ попередньо приготовленого змішаного реактиву, який зберігали $< 24 \text{ год}$, дистильовану воду до мітки та перемішували. Змішаний реактив готували наступним чином: 125 см^3 5 моль-екв/дм^3 сірчаної кислоти змішували з $37,5 \text{ см}^3$ розчину молібдату амонію ($20 \text{ г } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 500 см^3 дистильованої води), доливали 75 см^3 1 моль/дм^3 розчину аскорбінової кислоти та $12,5 \text{ см}^3$ розчину стибій(III)тартрату калію ($0,274 \text{ г } \text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ розчиняли у 100 см^3 дистильованої води). Вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину здійснювали через 10 хв на спектрофотометрі «СФ-16» у видимій області спектру при $\lambda=720 \text{ нм}$, товщині кювети $3\text{--}5 \text{ см}$ відносно «холостого» розчину. Градувальний графік лінійний в інтервалі $(0,02\text{--}2,5) \text{ мг/дм}^3$ (по молярному коефіцієнту поглинання з використанням кювет різної товщини), що дозволяло визначати вміст фосфат-іонів у реальних зразках поверхневих та підземних вод. Помилка визначення фосфат-іонів при їх вмісті у воді на рівні $\leq 0,02 \text{ мг/дм}^3$ становила 30% , а при $\geq 0,2 \text{ мг/дм}^3$ – не більше $\pm (2\text{--}3) \%$.

2.2.3. Атомно-абсорбційний метод визначення концентрацій елементів

Атомно-абсорбційне визначення концентрації Cs^+ , Sr^{2+} , K^+ , Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , Zn(II) , Al(III) , Mg(II) , Fe(II,III) у водних розчинах проводили на

атомно-абсорбційному спектрофотометрі «С-115-М1» при відповідних довжинах хвиль (табл. 2.5) та складі полум'я (суміш ацетилен/оксид азоту (I) або повітря/ацетилен). Оптимальний діапазон визначення концентрацій вказаних елементів знаходився у межах $(0,7 \div 7,0)$ мг/дм³.

Таблиця 2.5 – Довжини хвиль вимірювання досліджуваних елементів атомно-абсорбційним методом

Елемент	Довжина хвилі (λ), нм	Елемент	Довжина хвилі (λ), нм
Cs	852,1	Ni	232,0
Sr	460,7	Zn	213,9
Cu	324,7	Al	309,3
Co	240,7	Mg	285,2
Cd	228,8	Fe	248,3

2.2.4. Метод МС-ІЗП для визначення концентрацій Cu(II)

Для визначення вмісту Cu(II) у природних водних середовищах без концентрування на досліджуваних сорбентах застосовували метод МС-ІЗП. Вимірювання концентрацій Cu(II) проводили на спектрометрі «ICP-MS Agilent 7500 се». Межа визначення складала $(0,01-0,05)$ мкг/дм³.

2.2.5. Хроматографічний метод визначення органічного вуглецю

Для визначення концентрації загального органічного вуглецю з метою встановлення вмісту комплексонів у структурі Zn,Al-ШПГ застосовували хроматографічний метод [231].

2.2.6. Методи дослідження сорбції неорганічних токсикантів

Сорбційне очищення водних середовищ від ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, U(VI), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) та фосфат-іонів проводили у статичних умовах при кімнатній температурі. Для цього у конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см³ поміщали синтетичний сорбент масою 0,0250–0,3000 г та додавали 50 см³ водного розчину з питомою активністю ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³ або з концентрацією стабільних ізотопів Cs⁺ і Sr²⁺ та U(VI), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³,

у випадку фосфат-іонів – 50 мг/дм³. При дослідженні ізотерм сорбції вказаних неорганічних токсикантів використовували модельні водні розчини з діапазоном їх концентрацій $0,5 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, для фосфат-іонів – 10 ÷ 120 мг/дм³. Отриману суспензію перемішували на апараті для струшування «АВУ-6С» протягом часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги конкретного токсиканту. Після сорбції водну фазу відокремлювали центрифугуванням при 5000 об/хв або фільтруванням за допомогою фільтра «синя стрічка» (при дослідженні сорбційного концентрування фосфат-іонів та в експериментах з використанням калійцинкового гексаціаноферату (II)) або магнітною сепарацією (в експериментах із застосуванням магнітних сорбентів) та визначали в ній концентрацію токсикантів після сорбції методами, описаними в п. 2.2.1.–2.2.4.

Величину сорбції токсикантів (a_s , мкмоль/г або мг/г), їх ступінь вилучення (α , %) та коефіцієнт розподілу (K_d , см³/г) розраховували за формулами:

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}; \quad (2.1)$$

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100; \quad (2.2)$$

$$K_d = \left(\frac{A_0 - A_p}{A_p} \right) \cdot \frac{V}{m}; \quad (2.4)$$

$$K_d = \frac{\Delta C}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.5)$$

де C_0 та C_p – концентрація неорганічних токсикантів у досліджуваних розчинах до та після сорбції, мкмоль/дм³ або мг/дм³; A_0, A_p – активність радіонуклідів до та після сорбції, Бк/дм³; V – об'єм досліджуваного розчину, дм³;

m – наважка сорбенту, г; ΔC – різниця концентрацій неорганічних токсикантів у досліджуваному розчині до та після сорбції, мкмоль/дм³ або мг/дм³.

При сорбційному концентруванні ¹³⁷Cs у статичних умовах у конічні колби зі шліфом ємністю 2 дм³ вносили 1 г сорбенту та додавали аналізовані проби води об'ємом 0,5–1,5 дм³. Суспензію періодично струшували протягом 1 год на апараті

«АВУ-6С». Після сорбції твердої фази відокремлювали від рідкої магнітною сепарацією та визначали $\Sigma\beta$ -активність ^{137}Cs та ^{40}K (при використанні природних вод) за методикою, наведеною в п. 2.2.1.

При сорбційному концентруванні Cu(II) у статичних умовах у конічні колби зі шліфом ємністю 2 дм^3 вносили $0,500 \text{ г}$ сорбенту та додавали аналізовані проби води об'ємом $1,0 \text{ дм}^3$. Суспензію періодично струшували протягом 2 год на апараті «АВУ-6С». Після сорбції твердої фази відокремлювали від рідкої центрифугуванням при 5000 об/хв та визначали в ній концентрацію Cu(II) за методикою, наведеною в п. 2.2.3.

При сорбційному концентруванні фосфат-іонів у статичних умовах у конічні колби зі шліфом ємністю 2 дм^3 вносили наважку сорбенту з розрахунку $0,500 \text{ г}$ на 1 дм^3 розчину, що аналізується, та додавали проби води об'ємом $\geq 0,5 \text{ дм}^3$. Суспензію періодично струшували протягом 4 год на апараті «АВУ-6С». Після сорбції твердої фази відокремлювали від рідкої центрифугуванням при 5000 об/хв та визначали в ній концентрацію фосфат-іонів за методикою, наведеною в п. 2.2.2.

2.2.7. Метод дослідження десорбції фосфат-іонів

Для встановлення можливості сорбційного концентрування токсичних аніонів та регенерації кальцинованої форми Mg/Fe-ШПГ нами досліджено десорбцію фосфат-іонів зі фосфатвмісного зразка $\text{Mg}_3\text{Fe-КШПГ}$, отриманого шляхом сорбції фосфат-іонів у статичних умовах протягом 4 год при рН суспензії $\approx 6,0$. Після сорбції твердої фази відокремлювали центрифугуванням при 5000 об/хв , висушували при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ та розтирали в агатовій ступці, просіювали через сито до фракції $\leq 0,25 \text{ мм}$. Вміст фосфат-іонів у вказаному сорбційному матеріалі розраховували як різницю концентрацій аніонів у розчині до та після сорбції. Залишковий вміст фосфат-іонів у зразку становив $58,6 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{г}$ сорбенту.

Десорбцію проводили трикратно у статичних умовах при безперервному струшуванні суспензії протягом 4 год на апараті «АВУ-6С» (наважка сорбенту зі сорбованими фосфат-іонами – $0,050 \text{ г}$, десорбуючі розчини – $(0,01 \div 0,2) \text{ моль/дм}^3$ NaOH , Na_2CO_3 , H_2SO_4 , об'єм десорбентів – 20 см^3). Після завершення процесу

десорбції рідку фазу відокремлювали центрифугуванням при 5000 об/хв або фільтруванням (фільтр «синя стрічка») та визначали в ній залишкову концентрацію десорбованих фосфат-іонів фотометричним методом, описаним вище.

Для визначення ефективності десорбції застосовували величину залишкового вмісту фосфат-іонів у зразку (a/a_0 , %) та ступінь десорбції (CD , %):

$$a/a_0 = \left(1 - \frac{C_p \cdot V}{m \cdot a_0}\right) \cdot 100, \quad (2.6)$$

$$CD = 100 - a/a_0, \quad (2.7)$$

де a – вміст фосфат-іонів у зразку після десорбції, мг/г; a_0 – вихідний вміст фосфат-іонів у зразку, мг/г; C_p – концентрація фосфат-іонів після десорбції, мг/дм³; V – об'єм розчину, см³; m – наважка сорбенту, г.

2.2.8. Рентгенофазовий метод

Для визначення однофазності синтезованих матеріалів застосовували рентгено-фазовий метод. Рентгенівські дифрактограми повітряно-сухих зразків сорбентів отримано на дифрактометрі «ДРОН-2,0» з фільтрованим CoK_{α} -випромінюванням (30 кV та 20 mA) у діапазоні 2–80° (2θ) при швидкості руху лічильника 1 град/хв. Дифракційні лінії, що спостерігалися на порошкових рентгенограмах, індексували за допомогою N-Treor09 [232] з пакету програм EXPO2013 [233].

Дослідження структури карбонатних, кальцинованих та інтеркальованих комплексонами, гексаціаноферат (II)-іоном формами Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ наведено в роботах [182, 226–228].

2.2.9. Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервоні (ІЧ) спектри Mg/Fe-ШПГ до та після сорбційного вилучення фосфат-іонів отримано в області коливань кристалічної ґратки синтезованих сорбційних матеріалів (4000–400) см⁻¹ на ІЧ Фур'є-спектрометрі «Spectrum VX

FT-IR». Зразки для аналізу готували методом таблетування: попередньо подрібнені наважки сорбентів масою 5 мг ретельно змішували з 0,5 мг KBr та шляхом пресування (1700 кг/см^2) виготовляли таблетки.

2.2.10. Метод визначення величини рН точки нульового заряду

Визначення величини рН точки нульового заряду ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) досліджуваних карбонатних та кальцинованих форм Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ проводили відповідно до методик [168, 234, 235]. Для цього наважку сорбенту масою 0,025 г вносили в плоскодонну колбу ємністю 50 см^3 , додавали 25 см^3 водного розчину з різним значенням $\text{pH}_0=2,0\div 10,0$ та безперервно перемішували на апараті для струшування «АВУ-6С» протягом 24 год. Після цього вимірювали значення $\text{pH}_{\text{рівн}}$. На підставі отриманих експериментальних даних будували залежність $\text{pH}_0=f(\text{pH}_{\text{рівн}})$. Величині $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ відповідало плато на вказаному графіку.

2.2.11. Метод іонометрії

При проведенні досліджень значення pH_0 та рН розчину після завершення процесу сорбції (pH_p) контролювали іономіром «И-160 М» зі скляним електродом «ЭВЛ-1МЗ.1». Значення рН вихідного розчину (pH_0) створювали додаванням необхідної кількості розчинів $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3/\text{HCl}$ або NaOH.

Застосування буферних розчинів уникали для запобігання введення у водні розчини додаткових аніонів, які можуть створювати конкуруючий вплив при сорбційному вилученні аніонних форм досліджуваних неорганічних токсикантів [101].

2.2.12. Визначення кінетичних параметрів процесів сорбції

При дослідженні кінетики сорбції в процесі проведення сорбційного вилучення токсикантів з водних середовищ здійснювали відбір проб рідкої фази через різні проміжки часу та аналізували їх вміст. Тривалість сорбційних експериментів залежала від повного насичення сорбенту відповідним токсикантом (тривалості досягнення сорбційної рівноваги). Для визначення кінетичних

параметрів сорбції застосовували кінетичні рівнянь моделей псевдопершого та псевдодругого порядків, запропоновані авторами [236, 237]:

$$\frac{da}{dt} = k_1(a_p - a_t). \quad (2.8)$$

$$\frac{da}{dt} = k_2(a_p - a_t)^2. \quad (2.9)$$

Для отримання лінійних форм зазначених рівнянь проводили їх інтегрування:

$$\log(a_p - a_t) = \log a_p - \frac{k_1}{2,303} t, \quad (2.10)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{a_p} t + \frac{1}{k_2 a_p^2}, \quad (2.11)$$

де t – тривалість процесу сорбції, хв; a_p – рівноважна величина сорбції, ммоль/Г (мг/Г); a_t – величина сорбції, що досягається за час t , ммоль/Г (мг/Г); k_1 – константа швидкості реакції, хв⁻¹; k_2 – константа швидкості реакції, хв⁻¹·Г·ммоль⁻¹ (хв⁻¹·Г·мг⁻¹).

2.2.13. Методи оцінки якості джерел питного водопостачання.

Спостереження якості води підземних джерел Вінницького району (с. Стрижавка) проводили щомісячно протягом 2013–2014 рр. Оцінку якості вказаних водних середовищ за екологічними і гігієнічними критеріями виконували згідно [238], класифікація якості джерел питного водопостачання в якому базується на трьох взаємопов'язаних підходах: екологічному, гігієнічному і технологічному, складається із 7 окремих блоків, що включають у себе 72 пріоритетні показники (органолептичні, загальносанітарні хімічні, гідробіологічні, мікробіологічні, паразитологічні, радіаційної безпеки і токсикологічні (пріоритетні) компоненти), та поділяє джерела на 4 класи якості. Це дозволило отримати уявлення про придатність використання досліджених вод як джерел питного водопостачання і визначити перелік пріоритетних показників

якості води, які потребували застосування спеціальних технологічних прийомів кондиціювання [239, 240].

Оцінку якості води за екологічними і гігієнічними критеріями здійснювали за наступними методичними підходами:

- за величинами окремих показників в блоках шляхом зіставлення їх значень з відповідними критеріями якості води і визначення класу якості води для кожного показника окремо;

- за величинами інтегральних блокових індексів на підставі арифметичного оброблення емпіричних величин усіх або кількох показників окремих блоків.

Оцінка якості води за інтегральними показниками дає загальне уявлення про сучасний стан джерел питного водопостачання та може бути використана при виборі напрямків водоохоронних заходів. Оцінка якості води за окремими показниками в блоках визначає придатність джерела для питного водопостачання і шляхи покращення якості питної води на водопровідних станціях.

Можливість використання підземної води без водопідготовки оцінювали відповідно до критеріїв, наведених у [22].

Для досліджень питних водозаборів р. Південний Буг в межах Вінницької обл. за розрахунковий період обрано літньо-осінню межень 2009–2012 рр. Варто зазначити, що цей період характеризувався підвищеним температурним режимом, недобором опадів і нерівномірним їх розподіленням по басейну Південного Бугу на фоні невираженої весняної повені [241–244], що дозволило оцінити найскладніші умови формування якості води річки в районі репрезентативних питних водозаборів.

Для більш інформативного представлення результатів дослідження додатково були використані гідрохімічні матеріали груп аналітичного контролю Мінекоресурсів і Мінрегіону України. Відповідна вихідна інформація і екологічна оцінка якості поверхневих вод за цей період вважалася наближеною до сучасного стану р. Південний Буг.

2.2.14. Методи статистичної обробки результатів експериментів

Статистичні методи обробки результатів використовували для визначення оцінки точності та достовірності отриманих експериментальних даних. Для цього проводили 5 вимірювань (n) однієї й тієї ж величини (x) за однакових умов. На підставі отриманих результатів розраховували одиничне відхилення величини, що визначається (Δx_i), її стандартне відхилення (S), відносне середньоквадратичне відхилення (S_r) та довірчий інтервал (μ) наступним чином:

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}, \quad (2.12)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n-1}}, \quad (2.13)$$

$$S_r = \frac{S}{x}, \quad (2.14)$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.15)$$

де x_i – поточне значення величини, що визначається;

\bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається;

t_p – критерій Стюдента (при $n=5$ та статистичній вірогідності $P=0,95$).

У роботі також використовували метод стандартних добавок для визначення оцінки достовірності радіометричного визначення активності ^{137}Cs та спектрофотометричного визначення концентрації фосфат-іонів при їх сорбційному концентруванні з природних вод. Суть вказаного методу полягає в порівнянні визначених значень активності сухого залишку аліквоти або оптичної густини розчину без неорганічного токсиканту та в присутності його добавок у відомих кількостях.

РОЗДІЛ 3

ДЕЗАКТИВАЦІЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД ^{137}Cs ТА ^{90}Sr
МАГНІТНИМИ ТА ФЕРОЦІАНІДНИМИ СОРБЕНТАМИ

Необхідність екологічного контролю рівня забруднення радіонуклідами водних середовищ пов'язана з виникненням позаштатних аварійних ситуацій на підприємствах ядерно-енергетичного комплексу, зокрема, з подоланням наслідків великих техногенних катастроф: Чорнобильська АЕС (Україна, 1986 р.), АЕС Деїчі-1 (Фукусіма, Японія, 2011 р.) та АЕС Три-Майл-Айленд (Пенсильванія, США, 1979 р.).

Згідно з нормативними документами [22] максимально допустима сумарна питома активність ($\Sigma\beta$ -активність) у джерелах питного водопостачання не повинна перевищувати 1 Бк/дм³. Також надзвичайно важливим питанням екологічної безпеки атомної енергетики, що обумовлює її подальший масштабний розвиток у майбутньому, є проблема поводження з рідкими радіоактивними відходами (РРВ), які утворюються при роботі підприємств атомної промисловості на всіх етапах ядерно-паливного циклу, а також при роботі інших організацій, що використовують радіоактивні речовини.

Основний внесок у сумарну питому активність радіоактивно забруднених вод та РРВ вносять переважно довгоживучі радіонукліди ^{137}Cs та ^{90}Sr . На відміну від глинистих компонентів ґрунтів, у водних середовищах значна частина вказаних радіонуклідів знаходиться у вигляді водорозчинних катіонних форм [41], що сприяє їх інтенсивній міграції у біосфері та перешкоджає вилученню з її водних об'єктів.

Екологічно прийнятним рішенням поводження з РРВ, що містять ^{137}Cs та ^{90}Sr , є використання при дезактивації водних середовищ методів сорбційного вилучення зазначених радіонуклідів до досягнення залишкового рівня їх вмісту в радіоактивних водних середовищах, що дозволяє вважати їх нерадіоактивними.

Ефективні сорбційні матеріали повинні легко відокремлюватися від рідкої фази та забезпечувати високоселективне зв'язування зазначених радіонуклідів,

оскільки концентрація їх у водному середовищі при її значній активності, як правило, істотно нижча, ніж концентрації основних макрокомпонентів природних вод та РРВ – K^+ , Na^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} .

Таким вимогам відповідають магнітні та фероціанідні сорбенти. Тому нами [245–249] проведено дослідження можливості дезактивації водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr , а також сорбційного концентрування ^{137}Cs з природних вод наступними синтезованими матеріалами: магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) та Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціанофератом міді (II), а також для порівняння – магнетитом, калійцинковим гексаціанофератом (II) та інтеркальованим гексаціанофератом (II)-іоном Zn/Al-ШПГ.

3.1. Сорбційна очистка водних середовищ від ^{137}Cs та ^{90}Sr магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II), магнетитом та калійцинковим гексаціанофератом (II)

3.1.1. Рентгенографічні дослідження магнетиту, калійцинкового гексаціаноферату (II) та магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II)

На порошковій рентгенограмі синтезованого магнетиту – Fe_3O_4 , спостерігалися тільки дифракційні рефлекси, що характерні для кубічного магнетиту (рис. 3.1 а). Наявне розширення дифракційних ліній вказувало на дрібний розмір його кристалів.

На підставі даних рентгенофазового аналізу встановлено, що параметри кристалічної решітки зразка $KZnHCFe$ (ромбоєдрична ґратка) у гексагональній установці ($a = 12,572 \pm 0,003 \text{ \AA}$ та $c = 32,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$) близькі до відомих з літератури: $a = 12,535 \pm 0,005 \text{ \AA}$ та $c = 32,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [250] (рис. 3.1 б).

Рентгенофазовий аналіз отриманого композиційного матеріалу $Fe_3O_4/KZnHCFe$ підтвердив присутність тільки двох фаз – магнетиту та змішаного калійцинкового гексаціаноферату (II) у складі вказаного зразка (рис. 3.1 в).

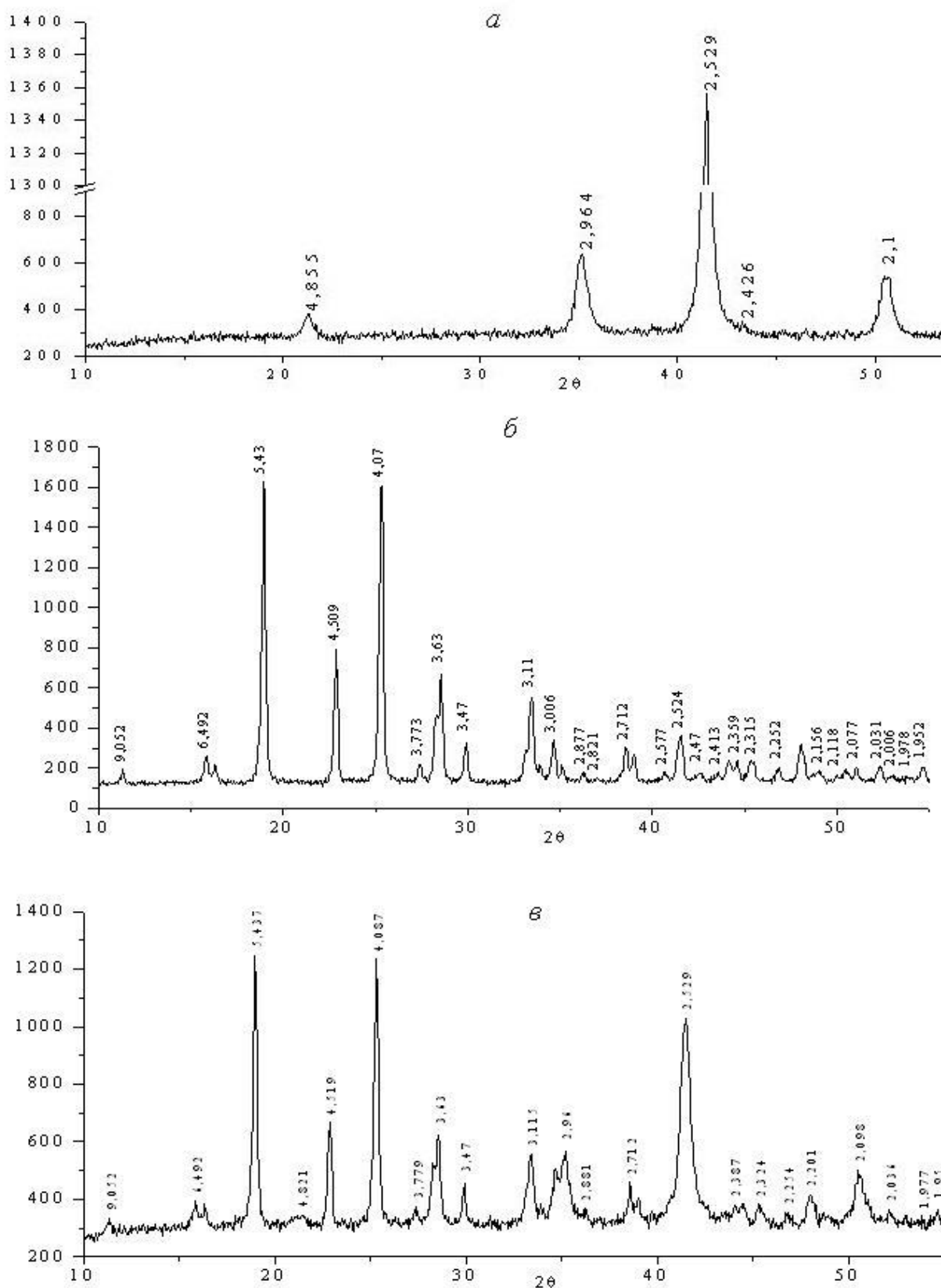


Рисунок 3.1 – Порошкові рентгенограми синтезованих сорбентів: магнетиту (а), калійцинкового гексаціаноферату (II) (б) та композиційного сорбенту на їх основі – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ (в)

3.1.2. Вплив рН водного середовища на сорбцію ^{137}Cs та ^{90}Sr

Відомо, що значення рН водного розчину є одним з найбільш важливих параметрів, що впливають на процес сорбції. На рис. 3.2 наведено залежності ступеня очищення водного розчину від ^{137}Cs та ^{90}Sr зразками $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та для порівняння Fe_3O_4 . Як видно, практично повне вилучення ^{137}Cs (99,0–99,8 %) з водного розчину характерне для магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) вже при $\text{pH}_0 \geq 2,8$ ($\text{pH}_p \geq 3,1$). Максимальний ступінь вилучення ^{90}Sr зразком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ спостерігається у більш вузькому діапазоні $\text{pH}_0 = 4,0 \div 7,0$ ($\text{pH}_p = 6,7 \div 7,2$) та становить (35,2–36,0) %, що значно нижче, ніж ступінь вилучення ^{137}Cs .

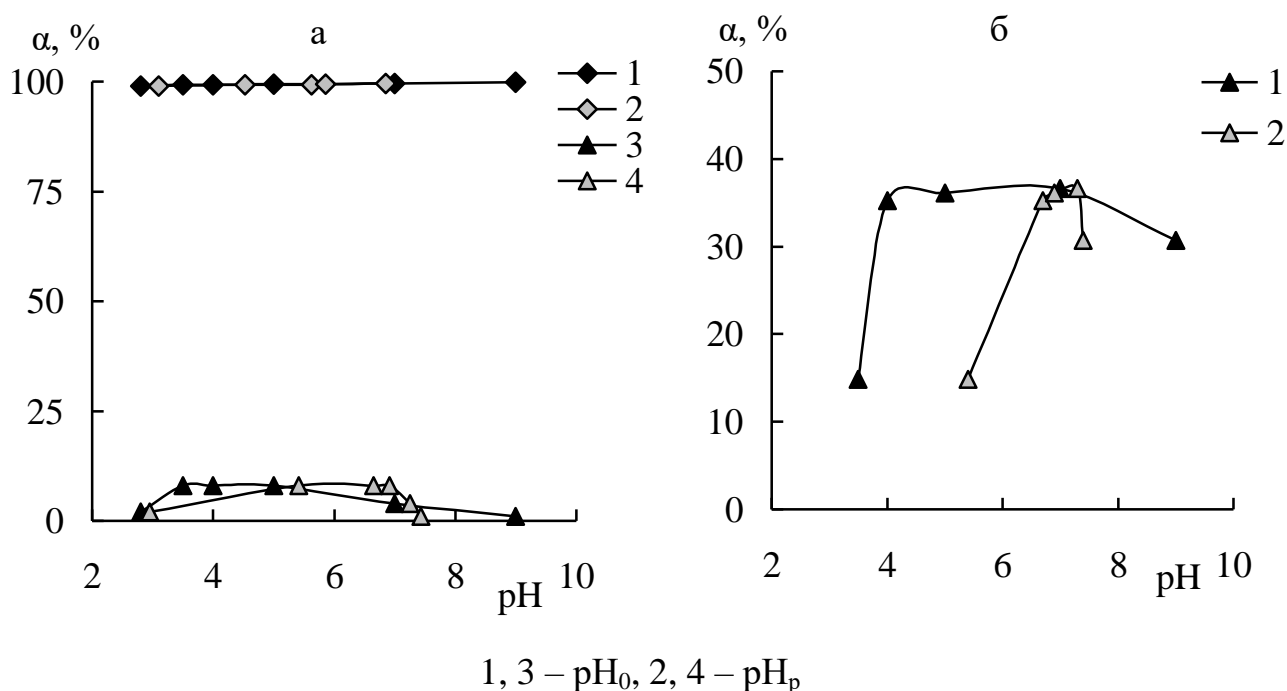


Рисунок 3.2 – Вплив рН на сорбцію радіонуклідів ^{137}Cs (а) та ^{90}Sr (б) на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ (1, 2) та магнетиті (3, 4) при $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $A_0(^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

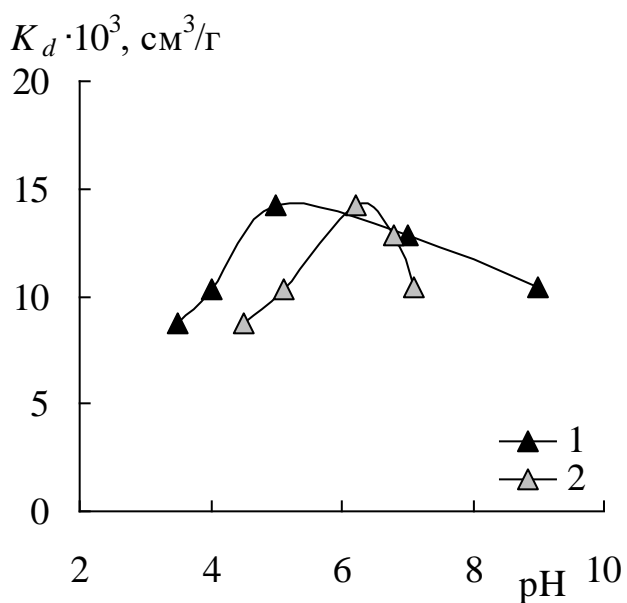
Для порівняння сорбційної ефективності магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) у процесах очистки по відношенню до вказаних радіонуклідів нами також була вивчена їх сорбція на магнетиті. У досліджуваній

області рН спостерігається незначна сорбція ^{137}Cs з водних розчинів на магнетиті (ступінь вилучення $\leq 8\%$) у порівнянні з $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Сорбційне вилучення ^{90}Sr на магнетиті практично не відбувається. Це свідчить про низьку сорбційну здатність феринольних груп магнетиту у порівнянні з гексаціаноферат (II)-іонами композиційного сорбенту відносно зазначених радіонуклідів.

Нами також було отримано K_d для ^{137}Cs залежно від рН водного розчину на зразку KZnHCFe (рис. 3.3). У разі застосування даного сорбенту досягаються значення K_d для ^{137}Cs на порядок нижчі ($12,8 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$), ніж на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ($124,5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$), особливо в області рН, характерній для природних вод. Крім того, на практиці процес відокремлення твердої фази KZnHCFe від водного розчину, як і для інших гексаціанофератів металів [170], схильних до пептизації, виявляється ускладненим у зв'язку з утворенням дрібно кристалічного високодисперсного осаду, що погано піддається фільтруванню. Це значно обмежує його використання для селективного концентрування ^{137}Cs зі значних об'ємів вод, на відміну від $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, для відокремлення твердої фази якого досить застосування зовнішнього магнітного поля.

3.1.3. Ізотерми сорбції Cs^+ та Sr^{2+}

Експериментально було отримано ізотерми сорбції Cs^+ та Sr^{2+} для магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) (рис. 3.4). Як видно, характер ізотерм сорбції іонів цезію та стронцію на досліджуваному сорбенті істотно відрізняється. У разі Cs^+ у широкому діапазоні його вихідної концентрації ($50 \div 600 \text{ мкмоль/дм}^3$) має місце практично повне поглинання зазначеного токсиканту поверхнею магнітного композиційного сорбенту, що обумовлено стійким селективним зв'язуванням Cs^+ з іонами гексаціаноферату (II). При цьому Cs^+ , ймовірно, розташовується у різноманітних кристалографічних позиціях кристалічної ґратки гексаціаноферат (II)-іонів, негативний заряд якої обумовлює можливість його цеолітного переміщення [170].



1 – рН₀, 2 – рН_p

Рисунок 3.3 – Вплив рН водного розчину на сорбцію радіонуклідів ^{137}Cs на зразках KZnHCFe при $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

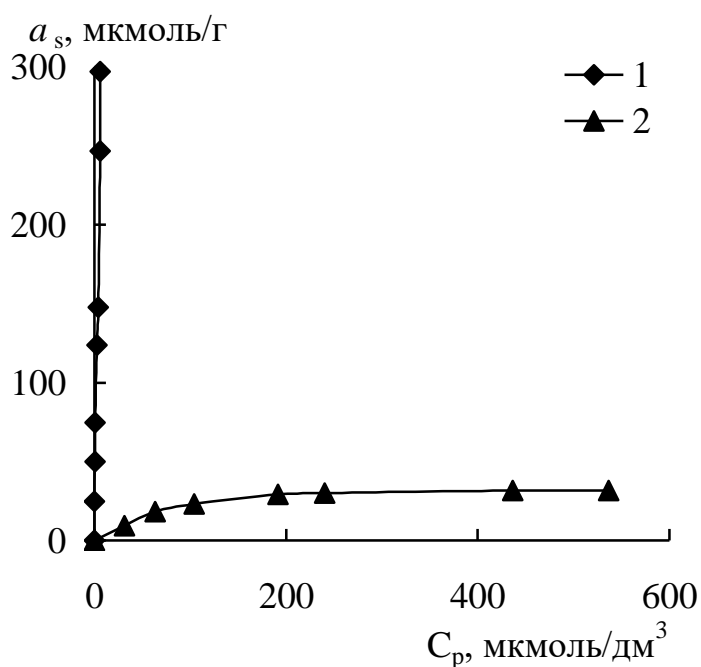


Рисунок 3.4 – Ізотерми сорбції Cs^+ (1) та Sr^{2+} (2) з водних розчинів на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ при $\text{pH}_0 = 7,0$, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

Для ізотерми Sr^{2+} на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ в області низьких концентрацій токсиканту спостерігається поступовий підйом та при подальшому збільшенні концентрації Sr^{2+} відбувається насичення поверхні досліджуваного магнітного композиційного матеріалу. Зазначена ізотерма оброблена відповідно до моделей Фрейндліха та Ленгмюра (табл. 3.1): наведені рівняння задовільно описують отримані експериментальні дані коефіцієнт кореляції R кращий у випадку . Граничне значення адсорбції Sr^{2+} , розраховане за рівнянням Ленгмюра, для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ становить 36,2 мкмоль/г.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти моделей Фрейндліха та Ленгмюра

За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
$a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$		
K_F	$1/n$	R^*	K_L	a_∞ , мкмоль/г	R^*
1,50	0,5669	0,93	0,016	36,2	0,99

Примітка. R^* – коефіцієнт кореляції.

3.1.4. Вплив тривалості сорбції на вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr

На рис. 3.5 наведена залежність ступеня вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr з водного розчину магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) від тривалості контакту твердої та рідкої фаз. Як видно, для ^{137}Cs та ^{90}Sr максимальні значення ступеня вилучення практично досягаються вже в перші (5÷15) хв, при цьому поглинається до 97,2 % ^{137}Cs та 35,8 % ^{90}Sr , що свідчить про більш високу селективність досліджуваного сорбенту по відношенню до радіонукліду цезію. Максимальне сорбційне вилучення зазначених радіонуклідів відбувається протягом перших 30 хв, після чого встановлюється рівновага і кількість сорбованих радіонуклідів не змінюється, на відміну від застосування сорбенту на основі шаруватих подвійних гідроксидів, інтеркальованого гексаціаноферат-іонами (II),

запропонованого для концентрування ^{137}Cs у роботі [251], для якого характерна тривала кінетика сорбції (до 140 год).

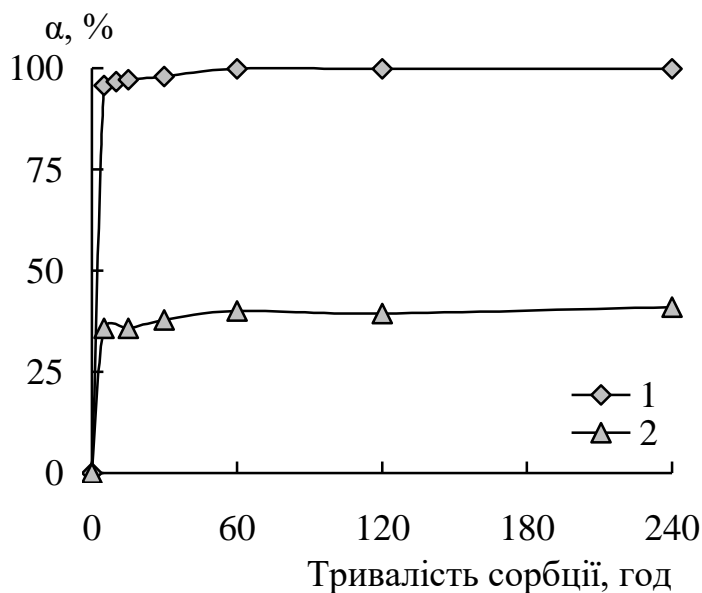


Рисунок 3.5 – Вплив тривалості сорбції на вилучення ^{137}Cs (1) та ^{90}Sr (2) з водних розчинів зразками $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ при $\text{pH}_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $A_0(^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г

На рис. 3.6 представлено результати обробки отриманих кінетичних даних сорбції Cs^+ на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ відповідно до моделей псевдопершого та псевдодругого порядків [236, 237].

У табл. 3.2 приведені параметри моделей псевдопершого та псевдодругого порядків сорбції Cs^+ на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Як видно, досліджуваний процес не відповідає моделі псевдопершого порядку, оскільки коефіцієнт кореляції має низьке значення ($R^2 = 0,81$) у порівнянні з використанням моделі псевдодругого порядку, що більш точно описує кінетику сорбції Cs^+ на зразках $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ ($R^2 = 1$). Теоретично розраховані з рівняння псевдодругого порядку величини рівноважної адсорбції корелюють з експериментально отриманими значеннями.

3.1.5. Вплив конкуруючих іонів на сорбцію Cs^+ та Sr^{2+}

Для оцінки селективності $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ по відношенню до іонів цезію та стронцію досліджено вплив концентрацій присутніх у водних середовищах

конкуруючих катіонів природного походження, таких як K^+ , Na^+ і Ca^{2+} , на сорбційне вилучення Cs^+ та Sr^{2+} з водних розчинів на зазначеному магнітному композиційному сорбенті (табл. 3.3). Як видно, на селективне вилучення цезію та стронцію з водних середовищ найбільш істотно впливає наявність Na^+ та K^+ у порівнянні з Ca^{2+} , особливо при їх високих концентраціях.

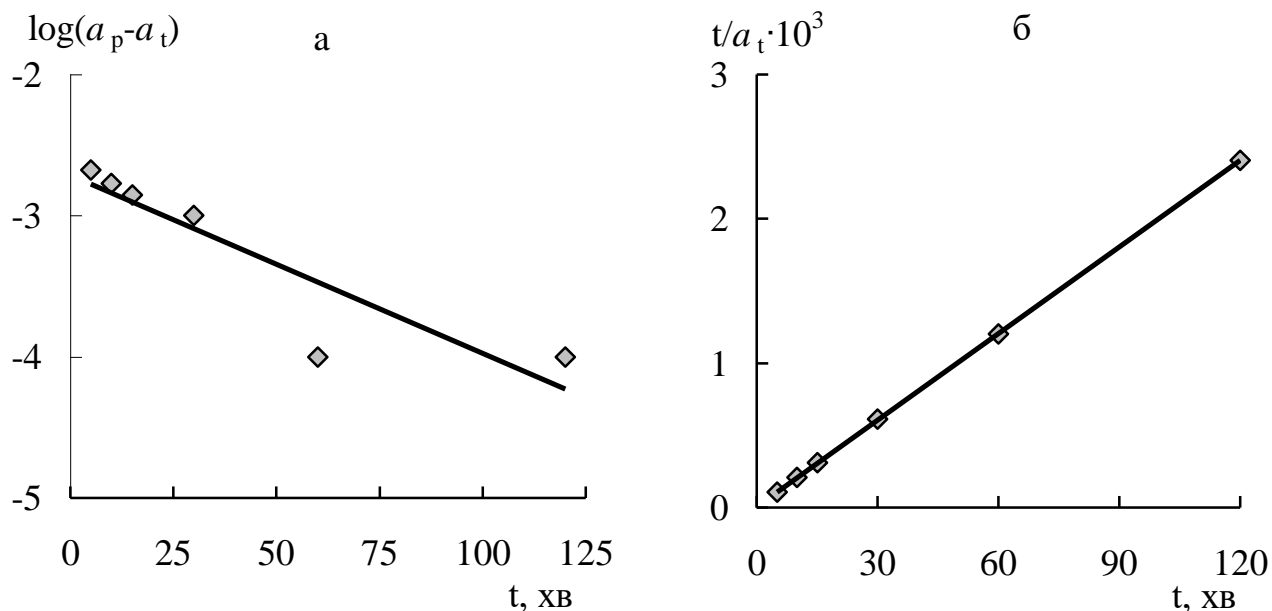


Рисунок 3.6 – Моделі псевдопершого (а) та псевдодругого (б) порядків кінетики сорбції Cs^+ на $Fe_3O_4/KZnHCFe$ при $C_0(Cs^+) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г

Таблиця 3.2 – Кінетичні характеристики сорбції Cs^+ на $Fe_3O_4/KZnHCFe$

Параметри моделі псевдопершого порядку			
$k_1,$ хв ⁻¹	a_p (експ.), ммоль/г	a_p (теор.), ммоль/г	R^2
0,0126	0,0499	0,0021	0,81
Параметри моделі псевдодругого порядку			
$k_2,$ хв ⁻¹ ·г·ммоль ⁻¹	a_p (експ.), ммоль/г	a_p (теор.), ммоль/г	R^2
51,75	0,0499	0,0501	1

Показано, що катіони Ca^{2+} у широкому діапазоні їх концентрацій (до 200 мг/дм^3) не суттєво зменшують ступінь вилучення Cs^+ з $99,8\%$ до $91,0\%$. Більш істотний вплив Ca^{2+} спостерігається при вилученні Sr^{2+} : ступінь вилучення знижується з $36,0\%$ до $25,9\%$. При концентрації Na^+ та K^+ ($25\div 200$) мг/дм^3 відбувається поступове зменшення ступеня вилучення Cs^+ до ($82,0\div 80,0$)%, а поглинання Sr^{2+} зразком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ при наявності у водному розчині зазначених конкуруючих катіонів практично пригнічується.

Таблиця 3.3 – Вплив концентрації Na^+ , K^+ та Ca^{2+} на ступінь вилучення Cs^+ та Sr^{2+} зразком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ при $C_0(\text{Cs}^+) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $C_0(\text{Sr}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 7,0$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0.100 \text{ г}$, $t_{\text{сорб}} = 2 \text{ ч}$.

Іони	Концентрація, мг/дм^3	$\alpha(\text{Cs}^+)$, %	$\alpha(\text{Sr}^{2+})$, %
Na^+	0	99,8	36,0
	25	90,2	4,2
	50	88,0	4,0
	100	83,8	0
	200	82,0	0
K^+	0	99,8	36,0
	25	90,4	3,9
	50	85,8	2,0
	100	82,0	1,6
	200	80,0	0
Ca^{2+}	0	99,8	36,0
	25	92,0	36,4
	50	91,6	36,0
	100	91,2	26,0
	200	91,0	25,9

3.1.6. Вплив дози сорбенту на вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr

На вартість процесу сорбційного очищення радіоактивно забруднених водних середовищ суттєво впливає витрата застосованого сорбційного матеріалу. Тому для оцінки ефективності вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr з водних розчинів магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) досліджена сорбція зазначених радіонуклідів при дозі сорбентів 1 та 6 г/дм³ та тривалості сорбції 2 год (рис. 3.7). Як видно, при дозі 1 г/дм³ ступінь вилучення складає 95,0 % для ^{137}Cs та 26,3 % – ^{90}Sr . Підвищення дози $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ до 6 г/дм³ призводить практично до повного вилучення ^{137}Cs (99,8 %). Для ^{90}Sr ступінь вилучення збільшується у 1,8 рази та становить 47,4 %.

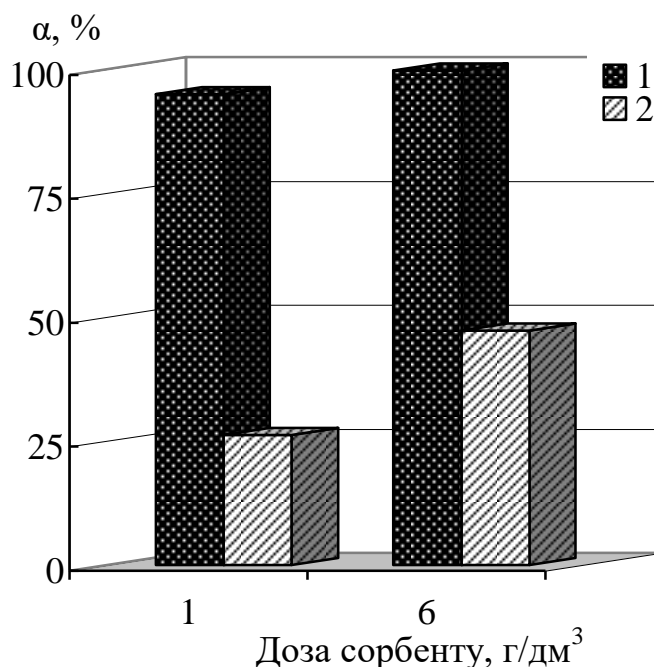


Рисунок 3.7 – Вплив дози $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ на ступінь очищення водних розчинів від ^{137}Cs (1) та ^{90}Sr (2) при $\text{pH}_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $A_0(^{90}\text{Sr}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

3.1.7. Концентрування ^{137}Cs з природних вод

Першим етапом методу визначення радіоактивності природних водних середовищ є, як правило, концентрування проби. Для цього застосовують різні способи: випарювання, хімічне вибіркоче співосадження, екстракційні та

сорбційні методи, діаліз [252–255]. Вибір методу концентрування для радіохімічного аналізу водного об'єкта залежить від хімічного та радіонуклідного складу, а також визначається формою знаходження радіонуклідів у водному середовищі. З безлічі запропонованих на сьогодні методів дезактивації вод сорбційний відрізняється простотою застосування та є менш вартісним, а також легко контрольованим та досить ефективним.

Варто зазначити, що природні водні середовища навіть при їх значній активності містять ^{137}Cs у дуже малих концентраціях на фоні високого вмісту основних макрокомпонентів. Тому актуальним завданням екологічної безпеки є розробка високоселективних сорбентів, придатних для концентрування мікрокількостей зазначеного радіонукліду при радіоекологічному моніторингу природних вод. Досить перспективним методом концентрування ^{137}Cs з водних розчинів є використання високоселективних сорбційних матеріалів, що містять гексаціаноферат-іони [170, 174, 179, 182].

З огляду на високу селективність $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ по відношенню до ^{137}Cs нами було досліджено можливість використання зазначеного сорбенту для попереднього концентрування ^{137}Cs з природних водних середовищ складу, наведеного вище в п. 2.1.1, з подальшим його прямим радіометричним визначенням за встановлених оптимальних умов концентрування ^{137}Cs : об'єм проби – $\geq 1 \text{ дм}^3$, $\text{pH}_0 = (6,5 \div 9,0)$, наважка сорбенту – $1,0 \text{ г/дм}^3$ (для об'єму проби – $0,5\text{--}1,5 \text{ дм}^3$) та тривалість сорбції – 1 год.

Проведені дослідження впливу концентрації типового макрокомпоненту природних вод – K^+ на вилучення Cs^+ зразком $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$, приведені вище, свідчать, що K^+ слабо сорбується на зазначеному сорбенті та корелює з рядом селективності гексаціанофератів по відношенню до лужних металів: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ [170]. При концентрації іонів калію ($10 \div 100$) мг/дм^3 значення K_d для цезію знаходяться в інтервалі ($4600 \div 2800$) $\text{см}^3/\text{г}$. Це дозволяє радіометрично визначати ^{137}Cs у радіоактивнозабруднених водах у присутності супутнього радіоізоотопу природного походження ^{40}K , який додає свій вклад у загальний

рівень $\Sigma\beta$ -активності (1 Бк становить 35,4 мг K^+ /дм³), що можна враховувати при визначенні концентрації калію атомно-абсорбційним методом.

У табл. 3.4 представлені результати визначення ¹³⁷Cs з різним рівнем активності в порівнянні з модельною питною [257] та водопровідною водою, а також поверхневих та підземних джерел. Достовірність запропонованої методики підтверджується високою відтворюваністю вимірювань паралельних проб досліджуваних водних середовищ та методом добавок.

Таблиця 3.4 – Результати радіометричного визначення ¹³⁷Cs у модельній та природних водах (n = 5; P = 0,95)

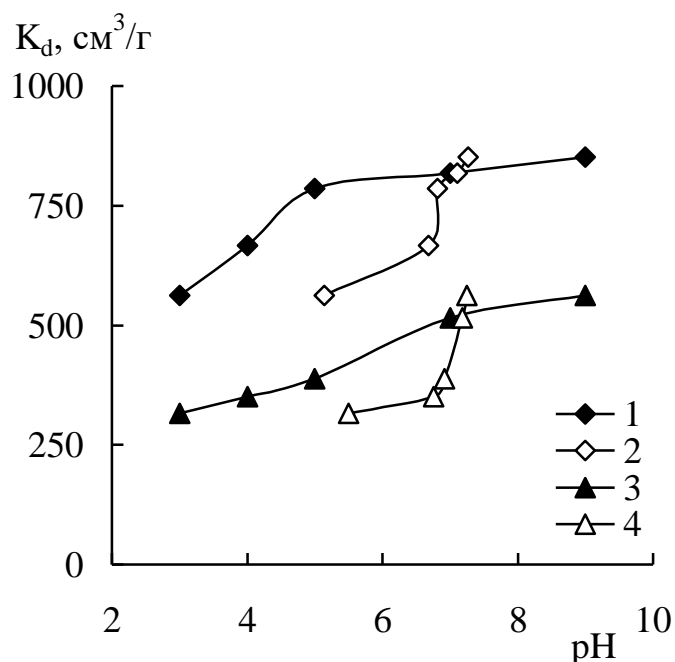
Вода	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування	S _r
	¹³⁷ Cs, Бк/дм ³		дм ³	
Модельна	0,5	0,47±0,06	1,5	0,23
	1,0	1,1±0,3	0,5	0,14
Водопровідна	0,5	0,46±0,15	1,5	0,25
	1,0	1,2±0,1	0,5	0,04
Поверхнева № 1	0,5	0,48±0,2	1,5	0,30
	1,0	1,1±0,3	0,5	0,14
Теж № 2	0,5	0,54±0,08	1,5	0,10
	1,0	0,92±0,18	0,5	0,14
Підземна	0,5	0,42±0,13	1,5	0,33
	1,0	1,1±0,7	0,5	0,21

3.2. Сорбційна очистка водних середовищ від ¹³⁷Cs сорбентом Zn/Al-ШПГ, інтеркальованим гексаціанофератом міді (II)

3.2.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію ¹³⁷Cs

На рис. 3.8 наведені залежності впливу значення рН водного розчину на сорбцію ¹³⁷Cs на зразках Zn/Al-CuFeCN та для порівняння на вихідному

матеріалі – Zn/Al-FeCN при $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³ та $V/m = 1000$. Як видно, сорбційна здатність зазначених матеріалів щодо досліджуваного радіонукліду відрізняється та суттєво залежить від рН водного середовища. Ефективне вилучення ^{137}Cs з водного розчину на досліджуваних гексаціанофератних формах Zn/Al-ШПГ відбувається в області $\text{pH}_0 = 5,0 \div 9,0$, що відповідає $\text{pH}_p = 6,8 \div 7,3$. При цьому максимальні K_d для ^{137}Cs спостерігаються на зразках Zn/Al-CuFeCN та становлять (790–850) см³/г. У кислому та слабкокислому середовищі у зв'язку з можливим частковим розчиненням зразків Zn/Al-ШПГ та конкуруючим впливом H^+ -іонів [258] за рахунок зменшення кількості активних сорбційних центрів K_d для ^{137}Cs мають більш низькі значення.



1, 3 – pH_0 , 2, 4 – pH_p .

Рисунок 3.8 – Вплив рН на сорбцію ^{137}Cs на зразках ШПГ – Zn/Al-CuFeCN (1, 2) та Zn/Al-FeCN (3, 4) при $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V/m = 1000$ см³/г, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

Також встановлено, що при вилученні ^{137}Cs з водних розчинів у широкому діапазоні $\text{pH}_0 = 3,0 \div 9,0$ ($\text{pH}_p = 5,1 \div 7,3$) зразком Zn/Al-CuFeCN іони міді (II) не десорбуються. Крім того, для Zn/Al-CuFeCN, як і для Zn/Al-FeCN [182], спостерігається зміщення значень pH_p у нейтральну та лужну області.

3.2.2. Вплив тривалості сорбції ^{137}Cs

На рис. 3.9 наведені криві сорбції ^{137}Cs на Zn/Al-CuFeCN та Zn/Al-FeCN в залежності від часу вилучення зазначеного радіонукліду. При використанні сорбенту Zn/Al-CuFeCN вже через 1 год контакту твердої та рідкої фаз ступінь вилучення становить 40 %, а адсорбційна рівновага настає протягом 48 год, на відміну від Zn/Al-FeCN, для якого рівноважні умови не досягаються навіть через 72 год, що було показано авторами [182]. Це, ймовірно, зумовлено дифузійними процесами, що відбуваються у міжшаровому просторі Zn/Al-ШПГ, а саме структурними особливостями його міжшарового простору та каналів інтеркальованого гексаціаноферату (II), а також наявністю у них молекул води, що витісняються ^{137}Cs [170, 182].

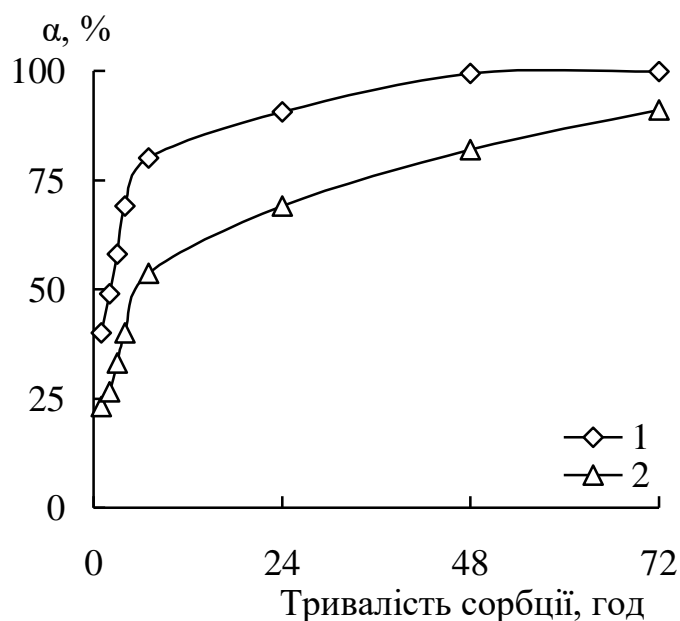


Рисунок 3.9 – Вплив тривалості сорбції на ступінь вилучення ^{137}Cs з водних розчинів сорбентами Zn/Al-CuFeCN (1) та Zn/Al-FeCN (2) при $\text{pH}_0 = 7,0$, $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $V/m = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$, $t_{\text{сорб}} = 2 \text{ год}$

Варто зазначити, що в досліджених розчинах після сорбції ^{137}Cs на Zn/Al-CuFeCN при різній тривалості контакту рідкої та твердої фаз іони міді (II) відсутні, що ще раз підтверджує переважно іонно-ситовий характер вилучення зазначеного радіонукліду.

3.2.3. Ізотерми сорбції ^{137}Cs

На рис. 3.10 представлені експериментально отримані ізотерми сорбції Cs^+ на зразках Zn/Al-CuFeCN та для порівняння – Zn/Al-FeCN при $\text{pH}_0 = 7,0$ ($\text{pH}_p = 7,1$). Для їх обробки застосовували моделі Фрейдліха та Ленгмюра, розраховані коефіцієнти кореляції яких мають досить високі значення – $R > 0,9$ (табл. 3.5) Як видно, зі збільшенням концентрації Cs^+ спостерігається насичення поверхні досліджуваних сорбційних матеріалів. Для Zn/Al-CuFeCN характерні значно вищі значення величин сорбції Cs^+ , на відміну від Zn/Al-FeCN .

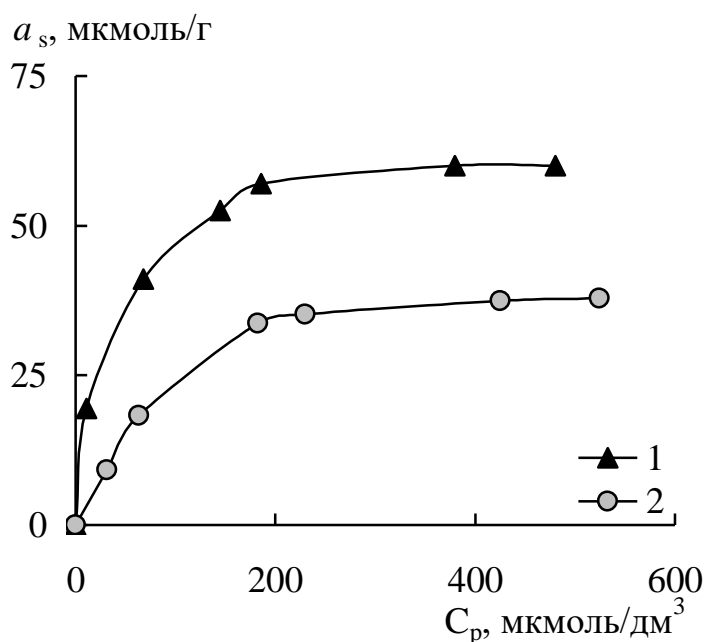


Рисунок 3.10 – Ізотерми сорбції Cs^+ з водних розчинів на зразках Zn/Al-CuFeCN (1) та Zn/Al-FeCN (2) при $\text{pH}_0 = 7,0$, $V/m = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$, $t_{\text{сорб}} = 24$ год

Встановлено, що граничне значення адсорбції Cs^+ , розраховане за рівнянням Ленгмюра, для Zn/Al-CuFeCN та Zn/Al-FeCN становить 64,1 та 43,5 мг/г, відповідно. Така різниця у сорбційних властивостях досліджуваних матеріалів, очевидно, зумовлена будовою сітчастої структури гексаціаноферата міді (II), що знаходиться у міжшаровому просторі Zn/Al-CuFeCN .

Відомо [170], що на ефективність вилучення Cs^+ з водних розчинів істотний вплив мають іонно-ситові властивості гексаціанофератних сорбентів. Так,

селективність гексаціанофератів металів до ^{137}Cs зменшується у ряду: $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$, що пов'язано зі зміною структурних параметрів комірки гексаціанофератів відповідних металів [253]. Тому при інтеркаляції Zn/Al-ШПГ гексаціанофератом міді (II) розмір каналів кристалічної ґратки у зразку Zn/Al-CuFeCN є більш оптимальним для гідратованого іона Cs^+ у порівнянні з Zn/Al-FeCN.

Таблиця 3.5 – Коефіцієнти ізотерм сорбції Cs^+ за моделями Фрейндліха та Ленгмюра

Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	$a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{k_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k_L \cdot C_p}$		
	K_F	$1/n$	R^*	k_L	a_∞ , мкмоль/г	R
Zn/Al-CuFeCN	10,34	0,306	0,94	0,034	64,1	1
Zn/Al-FeCN	19,09	0,110	0,97	0,015	43,5	0,99

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

3.2.4. Вплив конкуруючих іонів та дози сорбенту на вилучення Cs^+ (^{137}Cs)

Як видно з результатів, представлених на рис. 3.11, катіони Na^+ практично не впливають на сорбцію Cs^+ зразком Zn/Al-CuFeCN у широкому діапазоні їх концентрацій – до 100 мг/дм^3 .

Катіони K^+ та Ca^{2+} при таких концентраціях викликають незначне зниження сорбційних характеристик досліджуваного матеріалу – ступінь вилучення зменшується на $\sim (5-10) \%$. Це корелює з твердженням авторів [170], що з усіх лужних металів цезій є найбільш схильним до зв'язування з гексаціанофератами металів. Нами встановлено ступінь вилучення ^{137}Cs із природної поверхневої води складу, наведеного вище в п. 2.1.1, зразками Zn/Al-CuFeCN та Zn/Al-FeCN при їх різних дозах – 1 та 4 г/дм^3 (рис. 3.12).

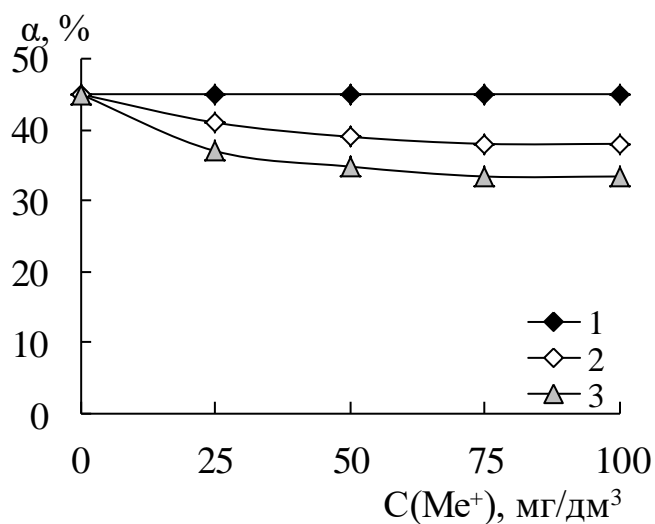


Рисунок 3.11 – Вплив концентрації Na^+ (1), K^+ (2), Ca^{2+} (3) на вилучення Cs^+ сорбентом $\text{Zn}/\text{Al}-\text{CuFeCN}$ при $C_0(\text{Cs}^+) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/ dm^3 , $\text{pH}_0 = 7,0$, $V/m = 1000$ $\text{cm}^3/\text{г}$, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

Як видно, $\text{Zn}/\text{Al}-\text{CuFeCN}$ є досить ефективним у процесах дезактивації води від ^{137}Cs : при дозі 1 $\text{г}/\text{dm}^3$ та тривалості сорбції 48 год досягається досить високий ступінь вилучення радіоцезію з вказаного зразка води – 96,8 %, що вище, ніж для $\text{Zn}/\text{Al}-\text{FeCN}$ (86,4 %).

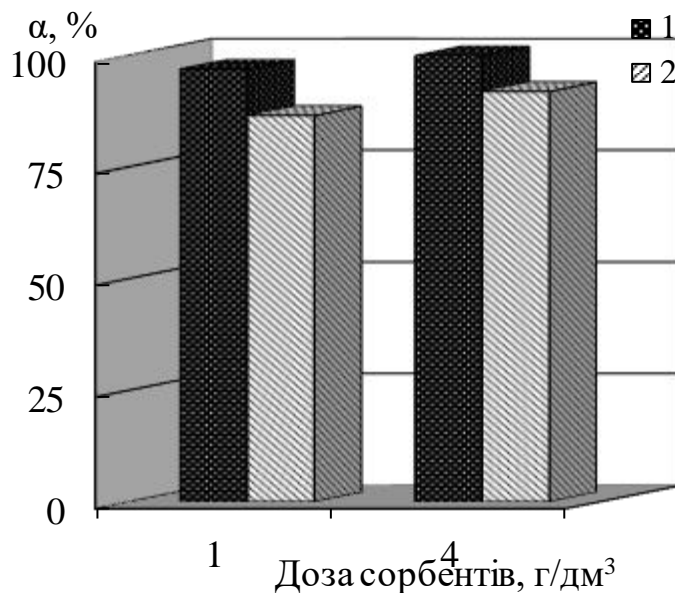


Рисунок 3.12 – Вплив дози сорбентів $\text{Zn}/\text{Al}-\text{CuFeCN}$ (1) та $\text{Zn}/\text{Al}-\text{FeCN}$ (2) на ступінь вилучення ^{137}Cs з природної води при $A_0(^{137}\text{Cs}) = 5 \cdot 10^3$ Бк/ dm^3 , $t_{\text{сорб}} = 48$ год

При дозі Zn/Al-CuFeCN 4 г/дм³ вилучення ¹³⁷Cs із поверхневої води становить 99,8 %.

Висновки до розділу 3

На підставі аналізу отриманих результатів встановлено, що композиційний сорбент – магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II), є перспективним для дезактивації радіоактивно забруднених водних середовищ. Важливими властивостями запропонованого сорбенту є його висока селективність по відношенню до ¹³⁷Cs, швидка кінетика сорбції, можливість швидкого відокремлення його твердої фази від водних розчинів за допомогою магнітної сепарації.

Показано, що для магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) спостерігалися значно кращі сорбційно-селективні властивості по відношенню до ¹³⁷Cs, для якого ступінь вилучення становить (99,0–99,8 %) у широкій області рН = (2,8÷9,0), ніж до ⁹⁰Sr – максимальний ступінь вилучення якого становить (35,2–36,0) % і досягається у більш вузькому діапазоні рН₀ = (4,0 ÷ 7,0).

З'ясовано, що на ефективність вказаного сорбенту для вилучення радіонуклідів дещо впливає природа макрокомпонентів природних вод та рідких радіоактивних відходів (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) та їх концентрація. Встановлено, що застосування композиційного сорбенту для дезактивації природної води при дозі 6 г/дм³ призводить до практично повного вилучення ¹³⁷Cs (99,8 %), а для вилучення ⁹⁰Sr з природних вод та з рідких радіоактивних відходів з високим вмістом іонів Na⁺, K⁺ та Ca²⁺ магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) слабоефективний.

Показано можливість застосування магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II) для сорбційного концентрування ¹³⁷Cs із природних водних середовищ з подальшим його радіометричним визначенням безпосередньо на вказаному сорбенті.

Встановлено, що досліджений синтетичний Zn/Al-ШПГ, інтеркальований гексаціанофератом міді (II), має поліпшені сорбційні та кінетичні характеристики

по відношенню до ^{137}Cs (максимальні коефіцієнти розподілу досягаються в області $\text{pH}_0 = (5,0 \div 9,0)$ у порівнянні з аналогічними матеріалами – ШПГ, інтеркальованими гексаціаноферат (II)-іонами [182]), що дозволяє використовувати його в технології очищення (доочищення) природних вод від ^{137}Cs з ефективністю більше 99,0 %.

РОЗДІЛ 4

ОЧИСТКА ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД U(VI) МАГНІТНИМИ СОРБЕНТАМИ

На сьогодні джерелами радіаційного забруднення ураном (VI) водних об'єктів України є підвищений переважно природний радіоактивний фон, характерний для території Українського кристалічного щита, а також діяльність підприємств атомної промисловості, зокрема, видобування та переробка корисних копалин, що містять уран. Показник безпечної питної води для природного урану становить ≤ 1 Бк/дм³ (0,040 мг/дм³) згідно [238].

Найбільш результативним для очистки радіоактивно забруднених вод від токсичних сполук U(VI), особливо при вилученні залишкових кількостей токсиканту, та досить доступним у технологічній експлуатації є сорбційний метод. Серед широкого спектру різних типів сорбційних матеріалів особливе місце належить неорганічним сорбентам, що володіють магнітними властивостями. Це дозволяє, як уже зазначалося вище, після завершення сорбції легко відокремлювати рідку та тверду фази за допомогою постійного магніту або магнітного сепаратора [191, 259]. Модифікування поверхні матриці сорбентами з магнітними властивостями дозволяє застосовувати їх в різних умовах та керувати їх селективними властивостями, що значно спрощує процеси вилучення та концентрування радіонуклідів з водних середовищ.

У розділі 3 наведено результати дослідження дезактивації водних середовищ від ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr магнетитом та магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II). Тому для оцінки універсальності застосування вказаних сорбційних матеріалів при очищенні радіоактивно забруднених водних середовищ нами також досліджено їх використання для вилучення з водних середовищ і інших радіонуклідів, зокрема U(VI) [260].

4.1. Сорбційна очистка водних середовищ від U(VI) магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) та магнетитом

4.1.1. Вплив рН водного середовища на сорбцію U(VI)

На рис. 4.1 наведені результати вилучення U(VI) магнітними сорбентами при різних значеннях pH_0 . Як видно, сорбція U(VI) різко зростає зі збільшенням pH_0 для обох магнітних матеріалів та досягає максимуму в інтервалі $pH_0 = (4,0 \div 8,0)$ на Fe_3O_4 та $(5,0 \div 8,0)$ на $Fe_3O_4/KZnHCFe$, при цьому pH_p становить $(6,1 \div 7,6)$ та $(5,9 \div 7,5)$, відповідно. Варто зазначити, що величини сорбції даного радіонукліду при $pH_0 < 4,0$ мають низькі значення, що спричинено конкурентним впливом іонів водню, а також частковим розчиненням зразків [261]. У зазначеній області pH_0 більші величини сорбції U(VI) характерні для Fe_3O_4 у порівнянні з $Fe_3O_4/KZnHCFe$. Це, ймовірно, обумовлено зменшенням кількості доступних активних сорбційних центрів за рахунок часткового екранування калійцинковим гексаціанофератом (II) поверхні Fe_3O_4 .

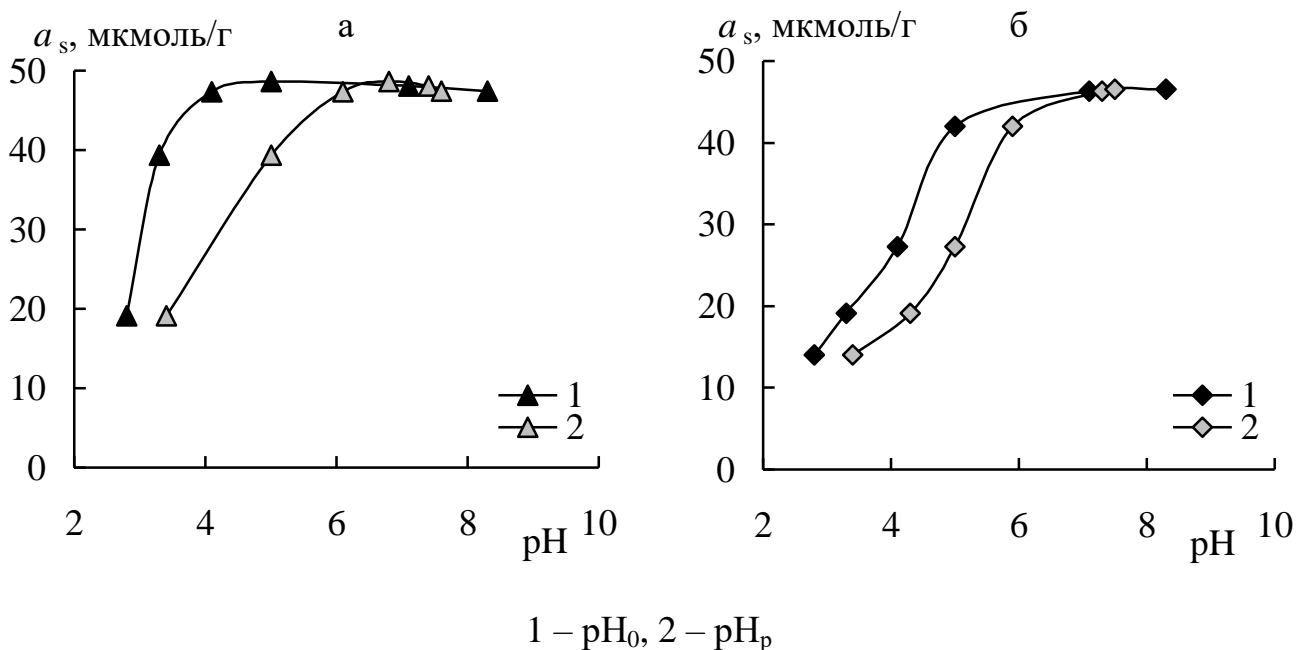


Рисунок 4.1 – Вплив рН на сорбцію U(VI) на зразках Fe_3O_4 (а) та $Fe_3O_4/KZnHCFe$ (б) при $C_0(U(VI)) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V/m = 500$, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

Вилучення U(VI) на досліджуваних магнітних сорбентах відбувається, очевидно, у результаті утворення внутрішньосферних моно- та бідентатних $[(\equiv\text{SO})_2\text{-UO}_2]$, $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{OH}]$, а також поліядерних $[\equiv\text{SO-(UO}_2)_3(\text{OH})_5]$ поверхневих комплексів, де $\equiv\text{S}$ – поверхня сорбенту [261, 262]. Не виключено, що у зв'язку з наявністю у складі магнітних сорбентів Fe(II) у процесі сорбції внаслідок його ізоморфного заміщення на UO_2^{2+} відбувається утворення змішаних феритів, як показано в роботі [263] на прикладі Ni(II).

Крім того, як зазначено авторами [264–266], при певних умовах можливий механізм сорбційно-відновного вилучення U(VI) шляхом його відновлення до U(IV) ($2\text{Fe}^{2+} + \text{U}^{6+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{U}^{4+}$), який у свою чергу у водному розчині утворює малорозчинний гідроксид. Однак окислювально-відновний потенціал системи [U(VI)/U(IV)] залежить від pH водного розчину та значно зростає зі збільшенням кислотності, тобто найбільш сприятливі умови для кількісного відновлення U(VI) створюються у сильно кислому середовищі (pH = 0–1) [55].

Відомо [68], що при $\text{pH} \geq 7,0$ U(VI) існує у водних середовищах переважно у вигляді аніонних карбонатних комплексів, що призводить до зниження ступеня його вилучення. Однак такого ефекту при використанні магнітних сорбентів не спостерігається, що підтверджує опосередковано формування моно-, бі- та тридентатних уранілкарбонатних поверхневих комплексів типу $[\equiv\text{SO-UO}_2\text{CO}_3^-]$, $[(\equiv\text{SO})_2\text{UO}_2\text{CO}_3]^{2-}$, $[\equiv\text{SOUO}_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$, $[\equiv\text{SOH}_2\text{-(UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]^0$, $[\equiv\text{SOH}_2\text{-UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ [261, 267]. При цьому утворення комплексів U(VI) такого типу відбувається через карбонат-іон, що встановлено спектроскопічними дослідженнями [268]. Варто зазначити, що в разі застосування $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$, очевидно, також має місце комплексоутворення U(VI) з $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іонами.

4.1.2. Вплив тривалості сорбції U(VI)

Отримані результати залежності вилучення U(VI) з водного розчину магнітними сорбентами від тривалості контакту твердої та рідкої фаз представлені на рис. 4.2 а. Встановлено, що високі значення сорбції U(VI)

досягаються вже в перші 30 хв та через 2 год в системі «водний розчин–сорбент» спостерігається сорбційна рівновага, як для зразків Fe_3O_4 , так і $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$.

На рис. 4.2 б, 4.2 в наведено моделі кінетики сорбції U(VI) на магнітних сорбентах, оброблені в координатах рівнянь псевдопершого та псевдодругого порядків [236, 237].

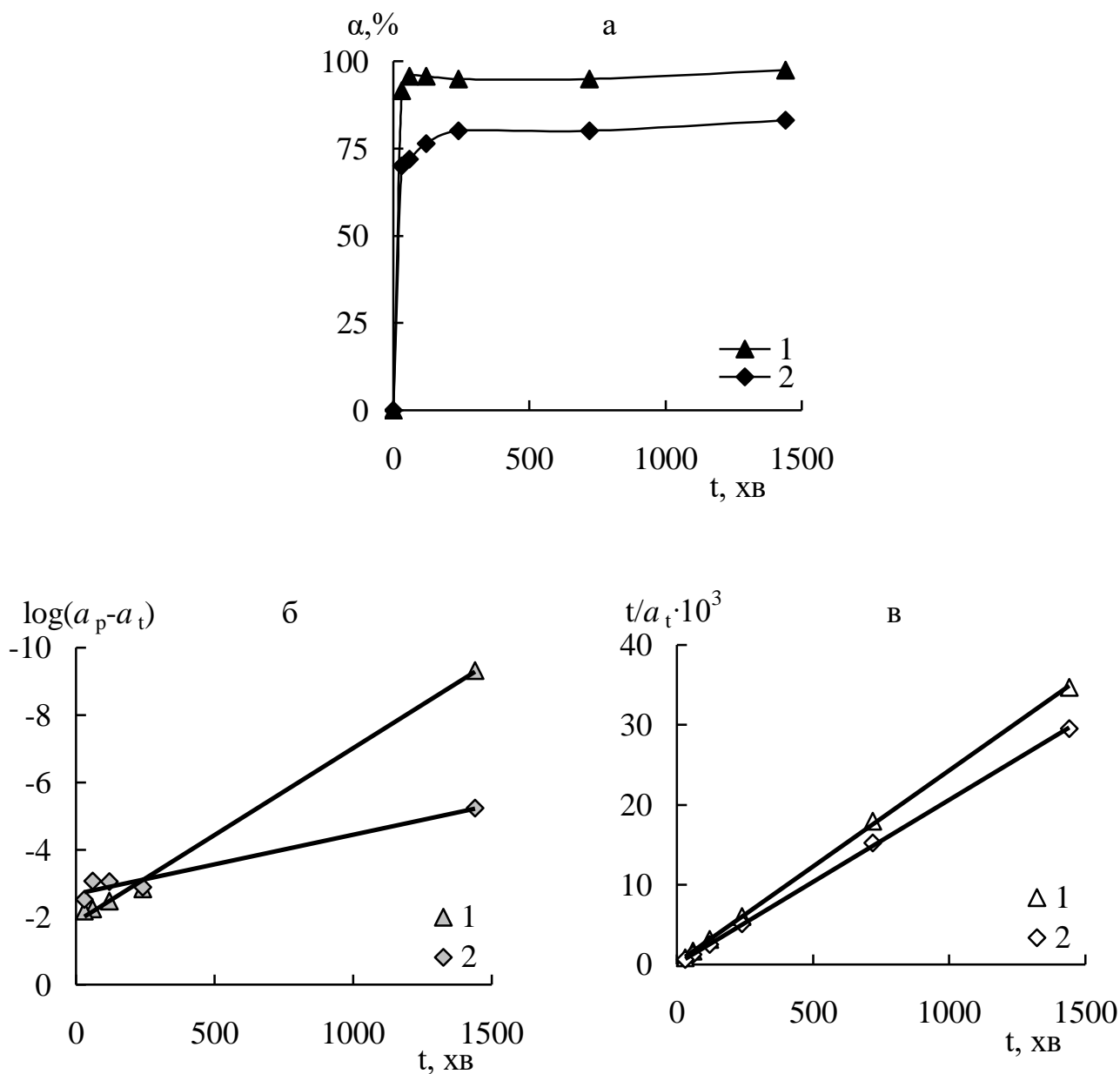


Рисунок 4.2 – Залежність ступеню вилучення U(VI) сорбентами Fe_3O_4 (1) та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ (2) від тривалості сорбції (а) та моделі кінетики сорбції псевдопершого (б) та псевдодругого порядку (в) при $C_0(\text{U(VI)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH}_0 = 5,0$, $V/m = 500$

Як видно з даних табл. 4.1 та 4.2, модель псевдодругого порядку найбільш точно описує кінетику сорбції U(VI) на магнітних сорбентах: значення коефіцієнтів кореляції моделі псевдодругого порядків вищі (0,9998 для Fe₃O₄ та 0,9998 для Fe₃O₄/KZnHCFe) в порівнянні з моделлю псевдопершого порядку (0,9571 для Fe₃O₄ та 0,9973 для Fe₃O₄/KZnHCFe). Це свідчить про те, що лімітуючою стадією даного процесу може бути хімічна взаємодія між сорбатом та фериновими групами поверхні сорбентів. Теоретично розраховані значення рівноважної адсорбції близькі до експериментально отриманих. Константи швидкості реакції k_2 моделі псевдодругого порядку вищі для Fe₃O₄ у порівнянні з Fe₃O₄/KZnHCFe.

Таблиця 4.1 – Кінетичні характеристики сорбції U(VI) на Fe₃O₄ та Fe₃O₄/KZnHCFe для моделі псевдопершого порядку

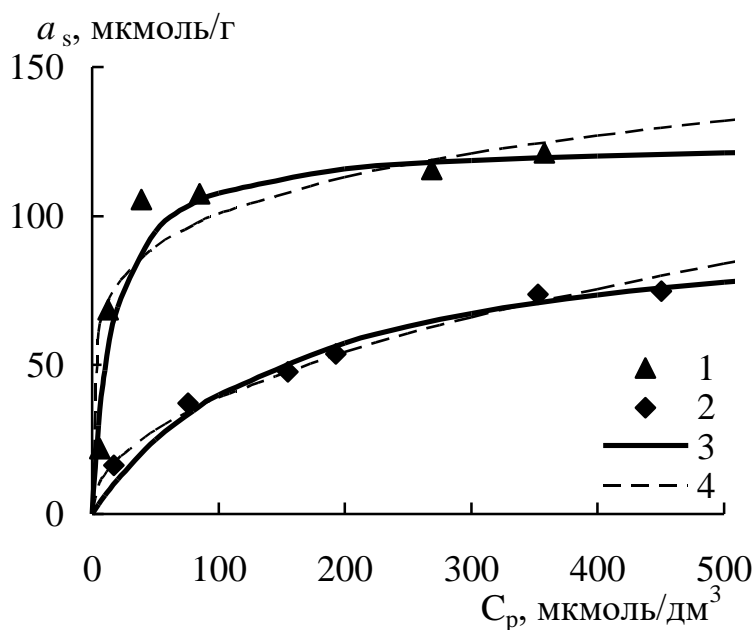
Сорбент	Параметри моделі псевдопершого порядку			
	$k_1 \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	a_p (експ.), ммоль/г	a_p (теор.), ммоль/г	R^2
Fe ₃ O ₄	0,002	0,049	0,0042	0,9571
Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	0,005	0,042	0,014	0,9973

Таблиця 4.2 – Кінетичні характеристики сорбції U(VI) на Fe₃O₄ та Fe₃O₄/KZnHCFe для моделі псевдодругого порядку

Сорбент	Параметри моделі псевдодругого порядку			
	k_2 , хв ⁻¹ ·г·ммоль ⁻¹	a_p (експ.), ммоль/г	a_p (теор.), ммоль/г	R^2
Fe ₃ O ₄	4,55	0,049	0,048	0,9998
Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	2,19	0,042	0,041	0,9998

4.1.3. Ізотерми сорбції U(VI)

Отримано ізотерми сорбції U(VI) на магнітних сорбентах при $pH_0 = 5,0$ та проведена їх обробка відповідно до моделей Ленгмюра та Фрейндліха (рис. 4.3, табл. 4.3). Як видно, зазначені моделі сорбції задовільно описують експериментальні дані практично в дослідженій області концентрацій U(VI) (при всіх ступенях заповнення адсорбційного шару).



1 – експериментальні дані для зразка Fe_3O_4 ,

2 – теж для зразка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$,

3, 4 – ізотерми, отримані на основі моделей Ленгмюра та Фрейндліха, відповідно.

Рисунок 4.3 – Ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів при $pH_0 = 5,0$, $V/m = 500$, $t_{\text{сорб}} = 2$ год

Розраховані коефіцієнти кореляції (R^2) мають досить високі значення: 0,98–0,99 для рівняння Ленгмюра та 0,94–0,99 для рівняння Фрейндліха. Встановлено, що адсорбційна здатність по відношенню до U(VI) Fe_3O_4 трохи вища, ніж $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$: граничне значення адсорбції U(VI), розраховане за рівнянням

Ленгмюра, для Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ становить 125 та 102 мкмоль/г, відповідно.

Таблиця 4.3 – Коефіцієнти моделей Фрейндліха та Ленгмюра

Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	$a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{k_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k_L \cdot C_p}$		
	K_F	$1/n$	R^*	k_L	a_∞ , мкмоль/г	R
Fe_3O_4	46,55	0,168	0,94	0,063	125,0	0,99
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$	4,40	0,475	0,99	0,006	102,0	0,98

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

4.1.4. Вплив компонентів природних вод та дози сорбенту на сорбцію U(VI)

Для з'ясування впливу процесів, що мають місце в реальних забруднених водах, на вилучення U(VI) сорбентами Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ досліджено його сорбцію при $\text{pH}_0 = 5,0$ у присутності катіонів Na^+ та Ca^{2+} , а також органічних речовин на прикладі фульвокислот (ФК).

Встановлено, що іони Na^+ та Ca^{2+} не впливають на величини сорбції U(VI) з досліджуваного водного розчину в широкому діапазоні їх концентрацій – $(25 \div 200)$ мг/дм³, за рахунок утворення міцних внутрішньосферних комплексів на поверхні даних матеріалів. Присутність у водних розчинах ФК (≤ 200 мг/дм³ – концентрації, що досить рідко зустрічаються у природних водних середовищах) також не впливає на сорбцію U(VI) на зразках Fe_3O_4 та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$. Вилучення зазначеного радіонукліду, ймовірно, здійснюється завдяки зв'язуванню з поверхнею магнітних сорбентів фульватних комплексів U(VI), що, як встановили автори [269], домінують в області $\text{pH} = 2,5 \div 6,5$.

Встановлено, що сорбенти $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Fe_3O_4 можна легко відокремити від суспензії, отриманої шляхом диспергування водного розчину та часток зразка магнітного сорбенту, які виявляють магнітну чутливість, за допомогою постійного магніту (рис. 4.4).

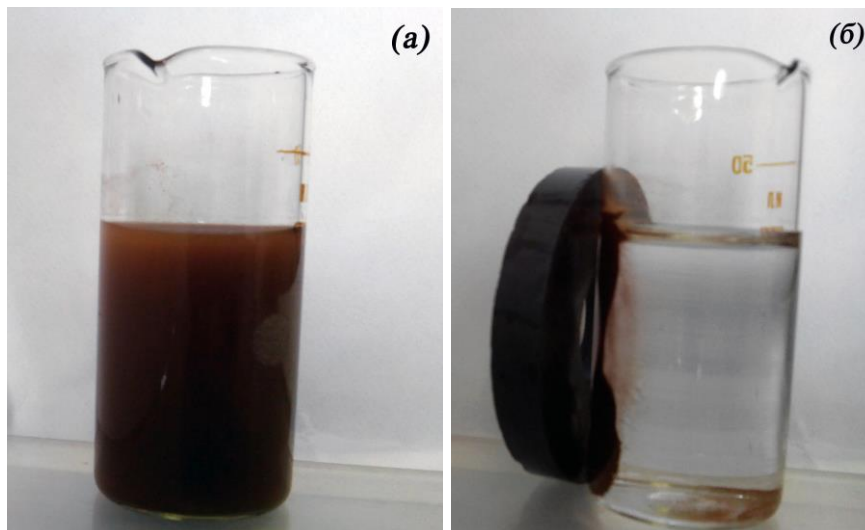


Рисунок 4.4 – Світлинні водного розчину з $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ до (а) та після магнітної сепарації за допомогою зовнішнього магнітного поля (б)

Нами проведена оцінка ефективності вилучення U(VI) з високомінералізованої стічної шахтної води складу, наведеного вище в п. 2.1.1, для якої характерні значні концентрації іонів натрію, калію, кальцію та гідрокарбонат-іонів, досліджуваними магнітними сорбентами при їх різних дозах – 2 та 6 г/дм^3 (рис. 4.5).

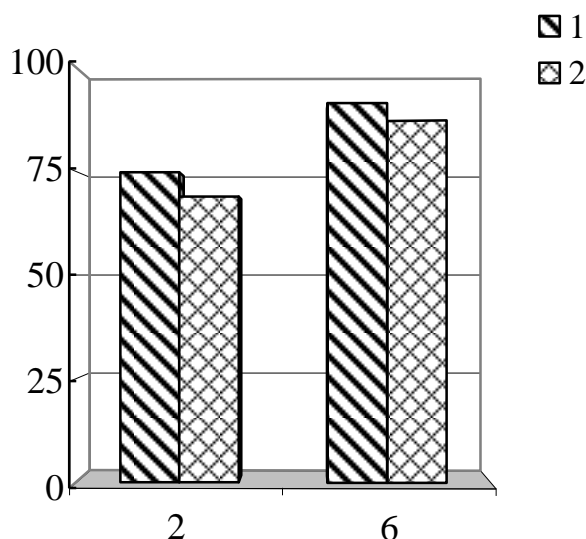


Рисунок 4.5 – Вплив дози Fe_3O_4 (1) та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ (2) на ступінь вилучення U(VI) з високомінералізованої стічної шахтної води при $t_{\text{сорб}} = 2$ год

Як видно, зі збільшенням дози сорбентів вилучення U(VI) з досліджуваного водного середовища зростає за рахунок збільшення площі поверхні та наявності більшої кількості адсорбційних центрів. Так, при 6 г/дм^3 спостерігаються досить високі ступені вилучення досліджуваного радіонукліду, що становлять 91 % для Fe_3O_4 та 87 % для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$.

Висновки до розділу 4

На основі дослідження сорбційного вилучення U(VI) з водних середовищ магнітними сорбентами встановлено, що максимальні величини сорбції даного радіонукліду досягаються у діапазоні $\text{pH}_0 = 4,0 \div 8,0$ для магнетиту та $\text{pH}_0 = 5,0 \div 8,0$ для магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II).

На підставі величин граничного значення адсорбції U(VI), розрахованих за рівнянням Ленгмюра, визначено, що магнетит має дещо вищу сорбційну спорідненість до U(VI) (125 мкмоль/г) у порівнянні з магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) (102 мкмоль/г).

Показано, що природні компоненти вод – Na^+ , Ca^{2+} , а також фульвокислоти при концентрації $\leq 200 \text{ мг/дм}^3$ практично не впливають на величини сорбції U(VI) на магнітних сорбентах.

Завдяки високій ефективності – ступінь вилучення (87–91) %, та можливості відокремлення відпрацьованого сорбенту від розчину простим методом магнітної сепарації, який гарантує повну автоматизацію процесу дезактивації радіоактивно забруднених вод у різних технологічних схемах, зазначені сорбційні матеріали доцільно застосовувати для очистки від U(VI) як природних, так і високомінералізованих шахтних вод.

РОЗДІЛ 5

НЕОРГАНІЧНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ
ВІД Cu(II), Cd(II), Co(II) ТА Ni(II)

5.1. Сорбційна очистка водних середовищ від Cu(II) неорганічними матеріалами

Мідь (II) належить до екотоксикантів техногенного та природного походження, здатних внаслідок значної розчинності у водному середовищі накопичуватися у окремих ланках трофічного ланцюга, пригнічуючи метаболічну активність живих організмів та негативно впливаючи на їх життєдіяльність [95, 270].

Згідно нормативних документів токсикологічний показник нешкідливості питної води для Cu(II) становить $< 1 \text{ мг/дм}^3$ [22], а для поверхневих та підземних вод, як джерел питного водопостачання 1 класу якості – $< 1 \text{ мкг/дм}^3$ [238].

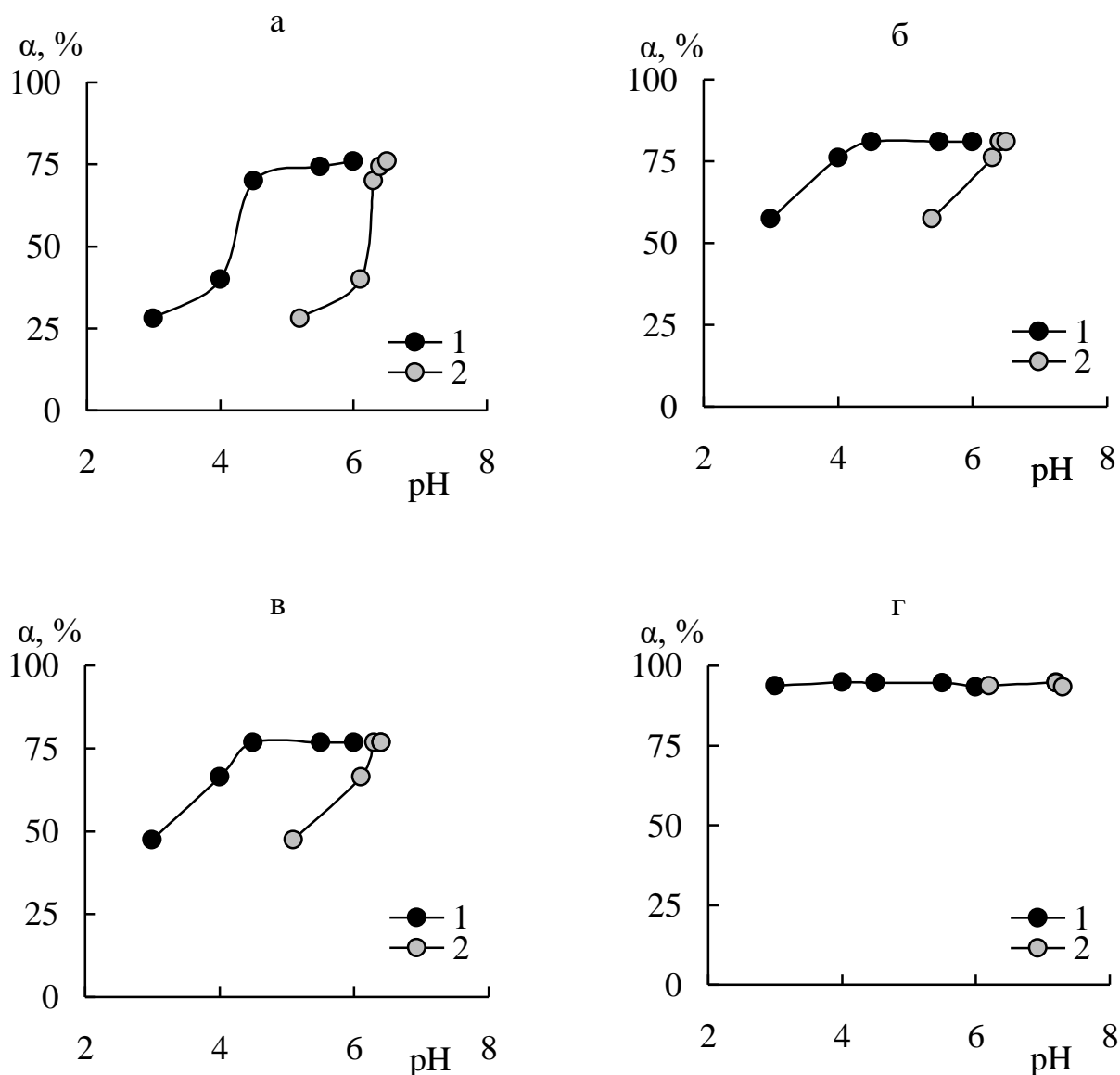
У світовій практиці для вилучення Cu(II) з водних середовищ використовують механічні, хімічні, фізико-хімічні та біологічні методи [120–123]. Найбільш поширеним та досить перспективним для глибокої доочистки водних середовищ від іонів важких металів, зокрема, від міді (II), а також для їх концентрування з вод при низькому вмісті є сорбційний метод. Для поліпшення сорбційних властивостей матеріалів застосовують їх модифікування шляхом введення у матрицю сорбенту різних функціональних груп, що утворюють з іонами важких металів досить стійкі комплексні сполуки.

Нами [271] проведено порівняльне дослідження ефективності сорбційного вилучення та концентрування Cu(II) неорганічними сорбентами на основі ШПГ з різними аніонами в міжшаровому просторі, магнетитом та калій-цинковим гексаціанофератом (II) у поєднанні з атомно-абсорбційним методом визначення.

5.1.1. Вплив рН водного розчину на вилучення Cu(II)

Досліджено вплив рН на вилучення Cu(II) з модельного водного середовища ($I = 0,01$) зразками сорбентів Zn/Al-CO₃, Zn/Al-FeCN, Zn/Al-ЕДТА, Zn/Al-ДТПА,

Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ та KZnHCFE при їх дозі 2 г/дм^3 та тривалості контакту твердої і рідкої фаз 2 год (рис. 5.1, 5.2).



1 – pH₀, 2 – pH_p

Рисунок 5.1 – Вплив pH водного розчину на ступінь очистки водних розчинів від Cu(II) зразками Zn/Al-CO₃ (а), Zn,Al/ЕДТА (б), Zn/Al-ДТПА (в), Zn/Al-FeCN (г) при $C_0^{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,100 \text{ г}$, $I = 0,01$

Варто зазначити, що для Cu(II) у діапазоні pH = (3,0 ÷ 6,0) при її концентрації у водних розчинах $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ характерні катіонні форми та мономерні катіонні гідроксоформи [95, 186]. Початок осадження нерозчинного

гідроксиду міді (II) спостерігається при $\text{pH} \approx 7,5 \div 8,0$ [95, 186]. Тому для запобігання утворення зазначеного осаду експерименти проводили при значенні $\text{pH}_0 \leq 6,0$.

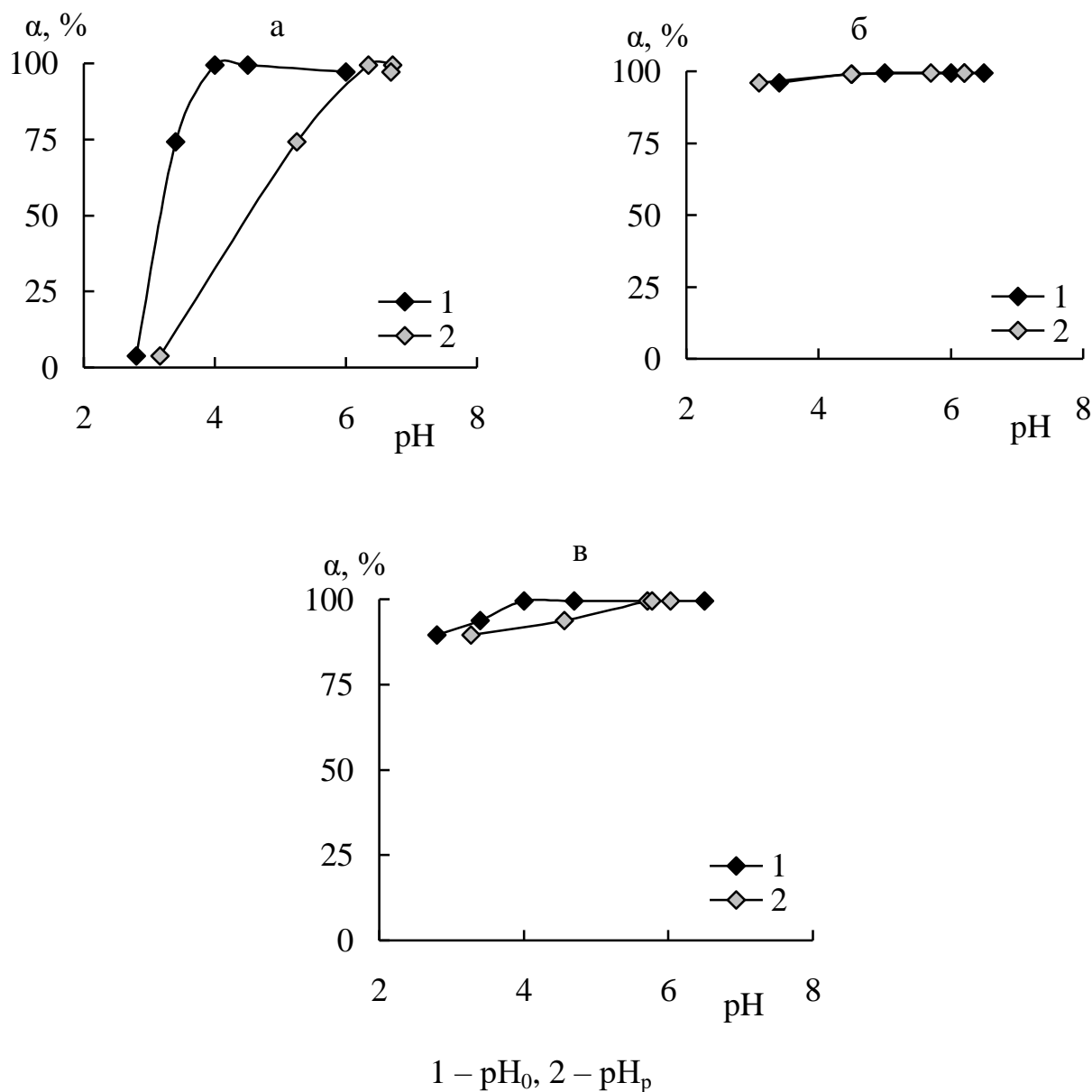


Рисунок 5.2 – Вплив pH водного розчину на ступінь очистки водних розчинів від Cu(II) зразками Fe_3O_4 (а), KZnHCFE (б), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ (в) при $C_0(\text{Cu(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г, $I = 0,01$

З представлених даних видно, що неорганічні сорбенти, які містять у своїй структурі іони гексаціаноферату (II) – Zn/Al-FeCN , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ та KZnHCFE виявляють високі сорбційні властивості по відношенню до Cu(II) в області

$pH_0 = 2,8 \div 10,0$. Очевидно, основним механізмом вилучення $Cu(II)$ на зазначених сорбційних матеріалах є утворення її комплексних сполук з гексаціаноферат (II)-іонами. Однак, незважаючи на високу реакційну здатність по відношенню до $Cu(II)$, практичне застосування сорбенту $KZnHCFe$ обмежене, оскільки викликає певні технологічні труднощі при відокремленні твердої фази зазначеного сорбційного матеріалу від водного розчину в зв'язку з утворенням дрібнокристалічного високодисперсного осаду змішаного гексаціаноферату металу, який, як і інші представники цього класу сполук [170], погано піддається осадженню та фільтруванню.

Разом з тим для відокремлення відпрацьованого сорбенту $Fe_3O_4/KZnHCFe$ від розчину достатньо застосування зовнішнього магнітного поля, що є значною перевагою зазначеного сорбційного матеріалу при використанні його в процесах очистки водних середовищ.

В інтервалі $pH_0 = (4,0 \div 6,0)$, що відповідає $pH_p = (6,3 \div 6,7)$, спостерігається також повне вилучення $Cu(II)$ зразком Fe_3O_4 . При більш низькому значенні pH ($pH_0 = 2,8$) поглинання зазначеного іону металу (II) на даному сорбенті незначне (4 %), що обумовлено, ймовірно, частковим розчиненням магнетиту.

Для зразків $Zn/Al-CO_3$, $Zn/Al-EDTA$ та $Zn/Al-ДТПА$ максимальний ступінь очистки водних розчинів від $Cu(II)$ досягається в інтервалі $pH_0 = 4,0 \div 6,0$ ($pH_p = 6,3 \div 6,5$) та складає (75 \div 81) %. Повного сорбційного поглинання $Cu(II)$ з водних розчинів на $Zn/Al-EDTA$ та $Zn/Al-ДТПА$ не спостерігається. Очевидно, що вилучення зазначеного токсиканта хелатними формами $Zn/Al-ШПГ$ відбувається переважно в результаті утворення комплексних сполук $Cu(II)$ з аніонами $EDTA$ та $ДТПА$ в міжшаровому просторі досліджуваних матеріалів і обумовлено різною міцністю гідроксоформ $Cu(II)$ та комплексів з $EDTA$ (константи стійкості комплексів $lg\beta(CuL) = 18,8$, $lg\beta(CuHL) = 21,8$, $lg\beta(Cu(OH)L) = 21,2$) та $ДТПА$ ($lg\beta(CuL) = 20,5$, $lg\beta(CuHL) = 24,5$, $lg\beta(Cu_2L) = 26,0$) [272], що узгоджується з даними [273].

Однак стійкість хелатних комплексів $Cu(II)$ у міжшаровому просторі $ШПГ$, як і для інших іонів важких металів [273], дещо обмежена в результаті стеричного

фактора, на відміну від їх високої стійкості у водному розчині. Це, очевидно, пов'язано з тим, що при інтеркаляції Zn/Al-ШПГ органічними реагентами «повного розгортання» аніонів ЕДТА та ДТПА на поверхні бруситоподібних шарів у міжшаровому просторі досліджуваних сорбентів не відбувається, тому не всі аміно- та карбоксильні групи зазначених лігандів доступні в якості активних сорбційних центрів ШПГ.

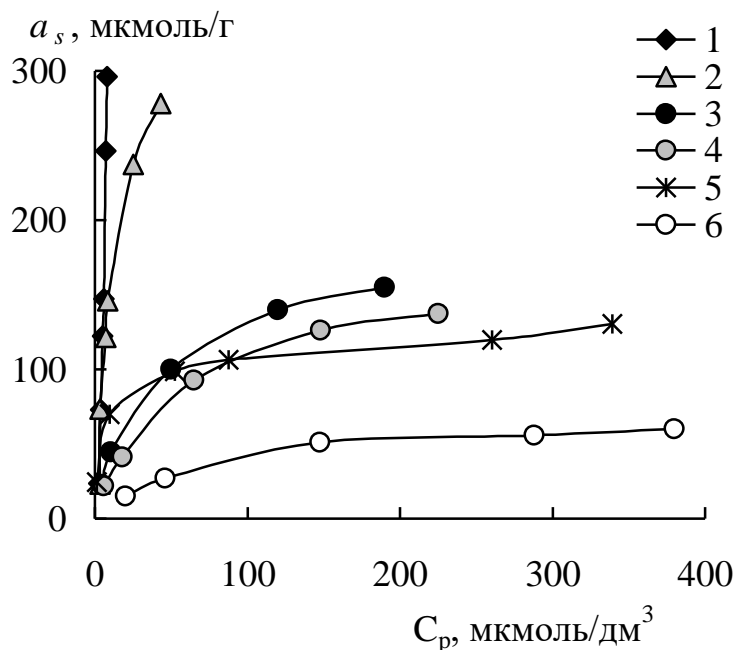
Збільшення кількості сорбованих іонів міді(II) на Zn/Al-CO₃ при $pH_{рівн} > 6,0$ обумовлено, очевидно, також співосадженням її у вигляді гідроксокарбонату (добуток розчинності для Cu₂CO₃(OH)₂ становить $7,8 \cdot 10^{-34}$ [274]). Крім того, вилучення досліджуваного токсиканту в області $pH_0 = 2,8 \div 6,0$ на зразках Zn/Al-ШПГ відбувається внаслідок зв'язування його з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів, а також за механізмом ізоморфного заміщення Cu(II) на Zn(II) в структурі Zn/Al-ШПГ [186, 275].

5.1.2. Ізотерми сорбції Cu(II)

Експериментально отримані ізотерми сорбції Cu(II) в широкому інтервалі її вихідних концентрацій (50 ÷ 600) мкмоль/дм³ на досліджуваних неорганічних сорбентах (рис. 5.3). При вихідній концентрації Cu(II) (50 ÷ 150) мкмоль/дм³ у водному розчині спостерігається практично повне поглинання даного токсиканту на Zn,Al-FeCN, Fe₃O₄/KZnHCFE, Fe₃O₄, Zn,Al-ЕДТА і Zn,Al-ДТПА. Надалі зі збільшенням вмісту Cu(II) у водному розчині ≥ 150 мкмоль/дм³ зниження ступеня її вилучення на сорбентах, що містять гексаціаноферат (II)-іони, на відміну від інших досліджуваних матеріалів, не відбувається, що свідчить про їх високу селективність по відношенню до зазначеного іону металу (II). Це обумовлено, як уже стверджувалося вище, важливим внеском у механізм вилучення комплексоутворення Cu(II) з [Fe(CN)₆]⁴⁻-аніонами. Для сорбентів Zn/Al-CO₃, Zn/Al-ЕДТА, Zn/Al-ДТПА та магнетиту спостерігається поступове насичення поверхні сорбційних матеріалів.

Проведено обробку ізотерм сорбції для зразків Zn/Al-ЕДТА, Zn/Al-ДТПА, Zn/Al-CO₃, Fe₃O₄ відповідно до рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра (табл. 5.1). Як

видно, наведені рівняння задовільно описують експериментальні дані (кореляційні коефіцієнти досить високі).



1 – Zn/Al-FeCN, 2 – Fe₃O₄/KZnHCFе, 3 – Zn/Al-ЕДТА,
4 – Zn/Al-ДТПА, 5 – Fe₃O₄, 6 – Zn/Al-CO₃

Рисунок 5.3 – Ізотерми сорбції Cu(II) з водних розчинів на неорганічних сорбентах при pH₀ = 4,0, V = 50 см³, m = 0,100 г, I = 0,01

Таблиця 5.1 – Коефіцієнти моделей Фрейндліха та Ленгмюра

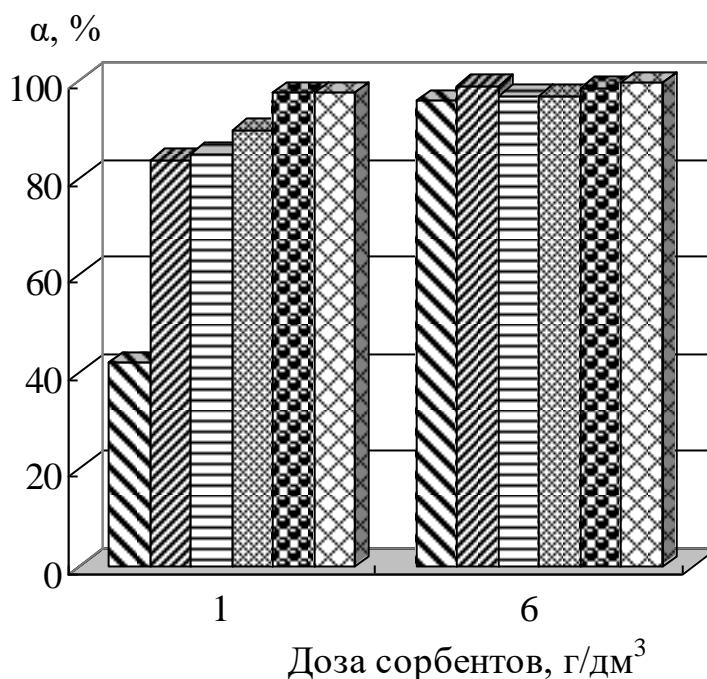
Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	$a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$		
	K_F	$1/n$	R^*	K_L	$a_\infty,$ мкмоль/г	R^*
Zn/Al-ЕДТА	12,1	0,509	0,978	0,029	182	0,998
Zn/Al-ДТПА	9,07	0,522	0,986	0,021	167	0,996
Fe ₃ O ₄	49,1	0,167	0,982	0,078	132	0,996
Zn/Al-CO ₃	3,42	0,521	0,978	0,010	87	1,0

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

Граничне значення сорбції Cu(II), розраховане з рівняння Ленгмюра, для Zn/Al-ЕДТА становить 182 мкмоль/г, Zn/Al-ДТПА – 167 мкмоль/г, Fe₃O₄ – 132 мкмоль/г та Zn/Al-CO₃ – 87 мкмоль/г.

5.1.3. Вплив дози сорбентів на вилучення Cu(II)

Для оцінки ефективності вилучення Cu(II) з водних розчинів неорганічними сорбентами нами досліджено вплив їх дози (рис. 5.4). При додаванні сорбенту в кількості 1 г/дм³ ступінь очистки становить, %: Zn,Al-CO₃ – 42, Fe₃O₄ – 83, Zn/Al-ДТПА – 85, Zn/Al-ЕДТА – 90, Fe₃O₄/KZnHCFе – 98, Zn/Al-FeCN – 99.



■ 1 ▨ 2 ▤ 3 ▩ 4 ▣ 5 ▧ 6

1 – Zn/Al-CO₃, 2 – Fe₃O₄, 3 – Zn/Al-ДТПА,

4 – Zn/Al-ЕДТА, 5 – Fe₃O₄/KZnHCFе, 6 – Zn,Al-FeCN

Рисунок 5.4 – Вплив дози неорганічних сорбентів на ступінь очистки водних розчинів від Cu(II) при рН₀ = 4,0, C₀^{Cu(II)} = 1·10⁻⁴ моль/дм³, V = 50 см³, I = 0,01

При підвищенні дози сорбентів до 6 г/дм³ досягається практично повне вилучення Cu(II), як на карбонатній формі Zn/Al-ШПГ, що обумовлено осадженням зазначеного токсиканту у вигляді гідроксокарбонату (при збільшенні

доза сорбенту, а відповідно і кількості CO_3^{2-} -іонів, відбувається більш повне зв'язування Cu(II) у нерозчинну сполуку $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, так і на хелатних формах Zn/Al-ШПГ , а також на композиційних сорбційних матеріалах, що містять у своїй структурі гексаціаноферат (II)-іони.

5.1.4. Концентрування Cu(II) з водних середовищ

З огляду на високу селективність зразків Zn/Al-FeCN та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ по відношенню до Cu(II) , нами досліджено їх застосування для попереднього концентрування вказаного токсиканту з водних середовищ з його низькою концентрацією ($1 \div 10$) мкг/дм^3 .

Отримання досліджуваних композиційних сорбентів з досить доступних реагентів (солей калію, цинку, алюмінію та заліза) відкриває можливість проводити повне розчинення сірчаною кислотою мідьвмісних зразків з подальшим аналітичним визначенням Cu(II) методом атомно-абсорбційної спектрометрії.

З використанням запропонованих сорбентів для концентрування Cu(II) можна визначати її у природній воді на рівні ≤ 1 мкг/дм^3 (маса сорбентів 0,500 г, об'єм проб води 1,0 дм^3 , повне розчинення зразків сорбентів, що містять Cu(II) , 20 см^3 0,1 моль/ дм^3 H_2SO_4).

У табл. 5.2 представлені результати визначення Cu(II) з різним рівнем концентрацій на фоні модельної питної [257], поверхневої та підземної вод, склад яких наведено вище в п. 2.1.1. Отримані дані визначення Cu(II) в зразках поверхневої та підземної вод шляхом концентрування на сорбційних матеріалах Zn/Al-FeCN та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ співставимі з результатами без концентрування методом МС-ІЗП [276].

5.2. Сорбційна очистка водних середовищ від Co(II) , Cd(II) та Ni(II) неорганічними матеріалами

Як уже зазначалося, забруднення природних вод важкими металами, особливо сполуками Co(II) , Cd(II) та Ni(II) є ключовою проблемою сучасності [92, 94, 277]. У результаті антропогенної діяльності (недостатньо очищені

сільськогосподарські та промислові стоки, зокрема радіоактивно забруднені шахтні води) та природних процесів (руйнування гірських порід) зазначені іони важких металів можуть проникати у водоносні горизонти у вигляді катіонів, гідратованих іонів, комплексних та інших сполук. У питній воді їх допустимі концентрації складають, мг/дм³: для Co(II) < 0,1, для Ni(II) – < 0,02 та для Cd(II) – < 0,001 [22].

Таблиця 5.2. – Результати атомно-абсорбційного визначення Cu(II) у модельній та природних водах з використанням методу добавок (n = 5; P = 0,95)*

Зразки води	Введено, мкг/дм ³	Знайдено, мкг/дм ³		Об'єм води, дм ³
		Zn/Al-FeCN	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	
Модельна [16]	10,0	10,1±0,03	9,9±0,03	1
	5,0	5,1±0,04	5,1±0,04	2
	1,0	1,1±0,15	0,9±0,11	7
Поверхнева	10,0	10,1±0,03	9,8±0,04	1
	10,0	10,0**		–
Підземна	7,0	7,2±0,07	7,1±0,05	2
	7,0	7,0**		–

Примітка. *n – кількість паралельних визначень, P – статистична імовірність.

**Результати отримані методом МС-ІЗП.

Раніше нами у Розділах 3, 4 наведено результати дезактивації водних середовищ від ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr та U(VI) магнітними сорбентами – магнетитом та магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II). Тому нами також досліджено сорбційну здатність вказаних магнітних неорганічних сорбентів для вилучення з водних середовищ Co(II), що є хімічним аналогом радіоізоотопу ⁶⁰Co, а також Ni(II) та Cd(II) [278, 279], які мають специфічну токсичність, канцерогенні властивості, характеризуються кумулятивною дією та інтенсивною міграційною здатністю навіть при відносно низьких концентраціях.

5.2.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію Co(II), Ni(II) та Cd(II)

Як видно з рис. 5.5, найбільш ефективне вилучення Co(II), Ni(II) та Cd(II) з водних розчинів магнітними сорбентами спостерігається при $pH_0 \geq 4,0$ (pH_p для Fe_3O_4 та $Fe_3O_4/KZnHCFE$ становить 6,1 та 5,6, відповідно).

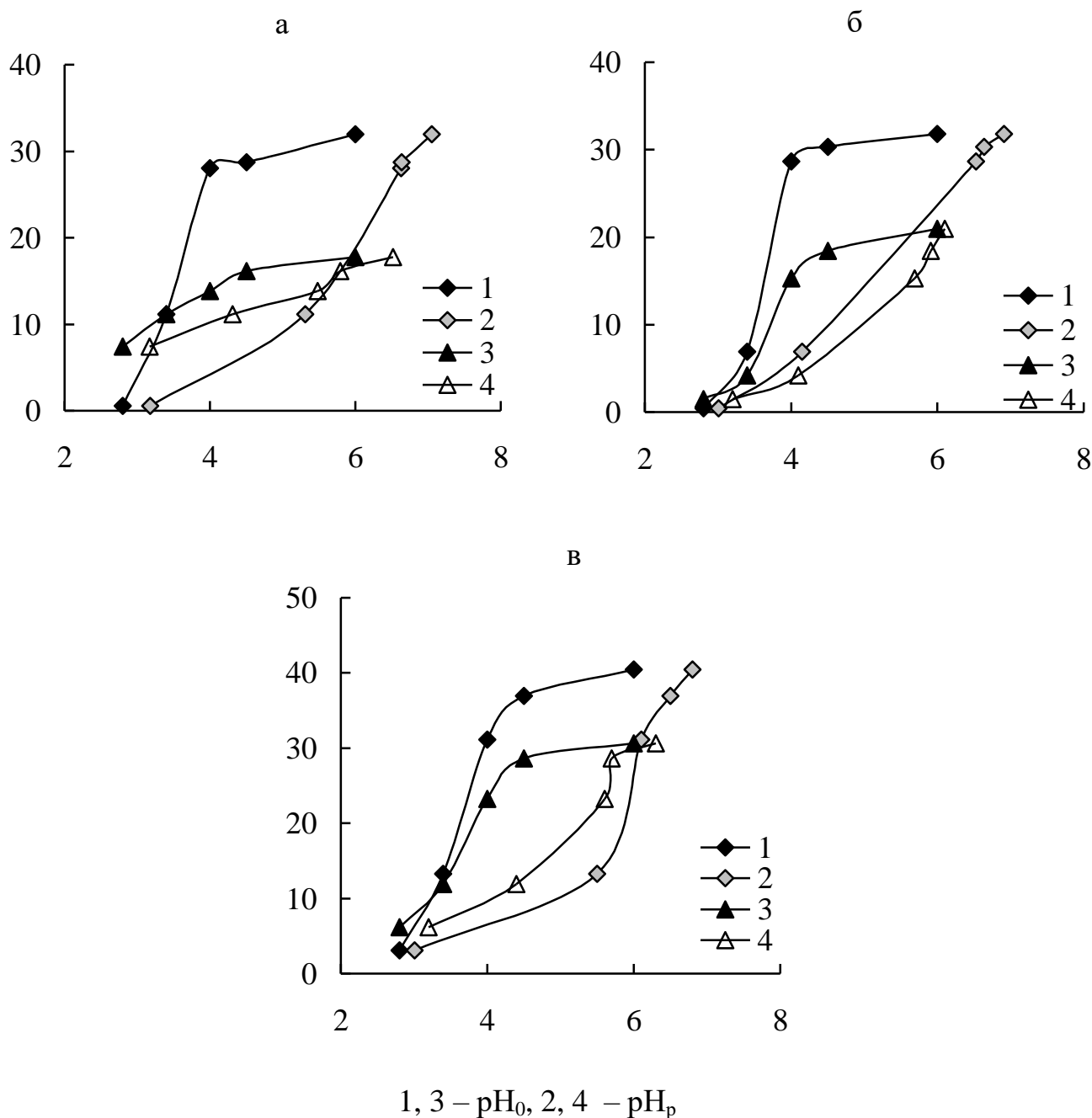


Рисунок 5.5 – Вплив рН водного розчину на сорбцію іонів важких металів (а – Co(II), б – Ni(II), в – Cd(II)) на зразках Fe_3O_4 (1, 2) та $Fe_3O_4/KZnHCFE$ (3, 4). при $C_0(Me(II)) - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г

Низька сорбційна здатність досліджуваних сорбційних матеріалів при $pH_0 < 4,0$ обумовлена можливим частковим розчиненням магнітних часток [261, 280]. Очевидно, що специфічна сорбція $Co(II)$, $Ni(II)$ та $Cd(II)$ на Fe_3O_4 відбувається за рахунок їх взаємодії з депротонованими поверхневими гідроксильними групами даного сорбенту [261]. Не виключено, що в процесі сорбції відбувається також утворення ізоморфно-заміщених сполук металів типу феритів, як показано в роботах [280, 263].

Однак автори [263] стверджують, що, наприклад, для $Ni(II)$ такий процес є тривалим у часі (до 40 год) та при сорбції більш характерне захоплення гідролізованих іонів нікелю (II) (очевидно, як і іонів інших двовалентних металів) частками магнетиту без утворення феритів металу.

У разі застосування $Fe_3O_4/KZnHCFe$ також має місце утворення комплексних сполук іонів важких металів з $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -іонами. Варто зазначити, що на зразках Fe_3O_4 досягаються значно більші величини сорбції досліджуваних іонів важких металів у порівнянні з $Fe_3O_4/KZnHCFe$. Це, ймовірно, можна пояснити частковим екрануванням калійцинковим гексаціанофератом (II) поверхні магнетиту та, відповідно, зменшенням кількості доступних активних сорбційних центрів.

5.2.2. Ізотерми сорбції $Co(II)$, $Ni(II)$ та $Cd(II)$

Для $Co(II)$, $Ni(II)$ та $Cd(II)$ отримані ізотерми сорбції на досліджуваних магнітних сорбентах при $pH_0 = 4,0$ (рис. 5.6). Як видно з табл. 5.3, високі значення коефіцієнтів кореляції моделей Ленгмюра та Фрейндліха ($R^2 > 0,9$) вказують на можливість їх застосування для обробки експериментальних даних.

За допомогою рівняння Ленгмюра розраховані граничні величини сорбції (a_{∞} , мкмоль/г) на Fe_3O_4 ($Co(II)$ – 37,9, $Ni(II)$ – 40,7 та $Cd(II)$ – 98,1) і $Fe_3O_4/KZnHCFe$ ($Co(II)$ – 29,7, $Ni(II)$ – 35,3 та $Cd(II)$ – 39,8). Як видно, адсорбційна здатність магнетиту до $Cd(II)$ у порівнянні з $Co(II)$ та $Ni(II)$ вища в $\sim 2,5$ рази, що практично корелює з даними, наведеними в роботах [245,261].

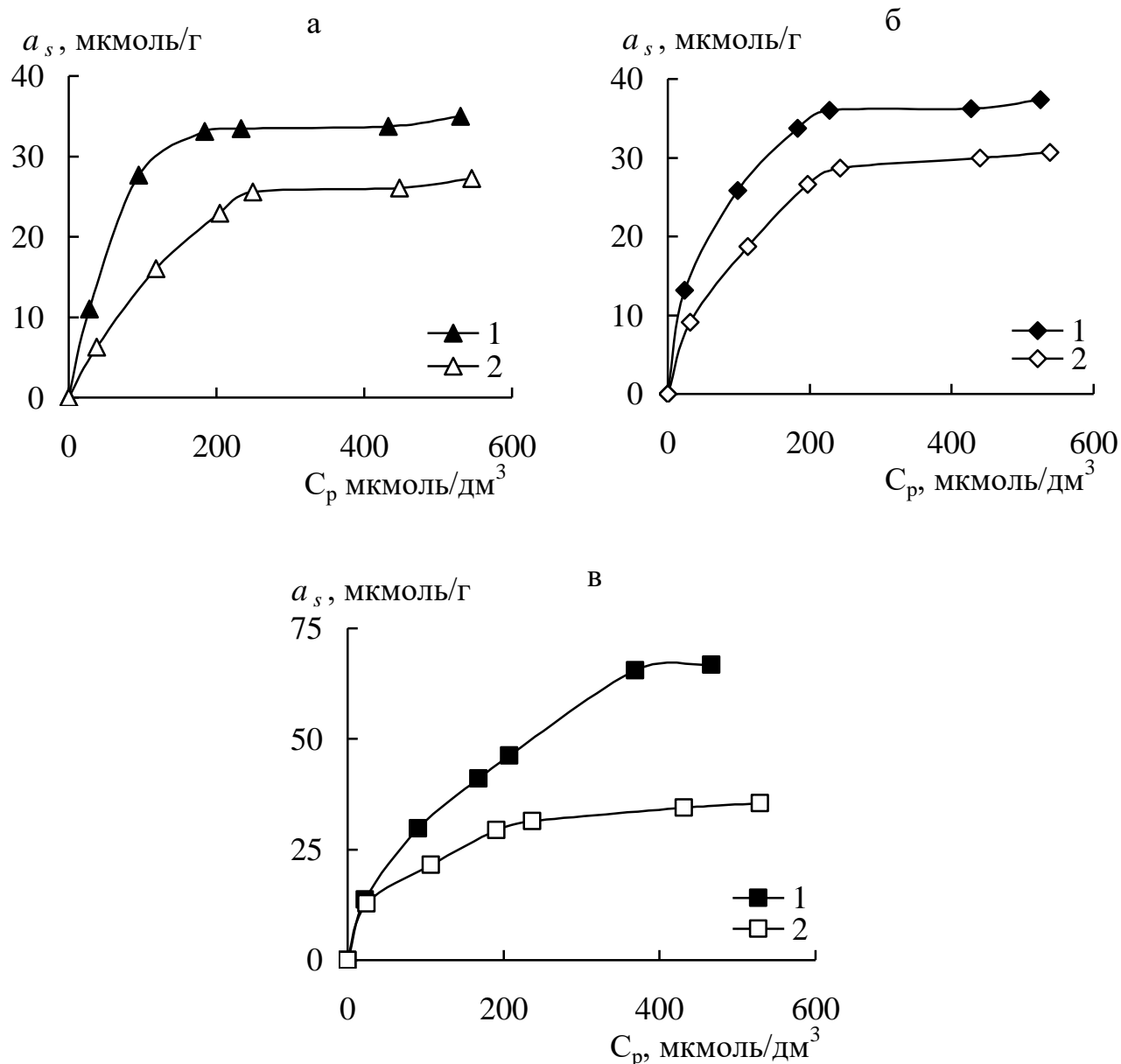


Рисунок 5.6 – Ізотерми сорбції іонів важких металів (а – Co(II), б – Ni(II), в – Cd(II)) з водних розчинів на зразках Fe_3O_4 (1) та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ (2) при $\text{pH}_0 = 4,0$, $V = 50 \text{ cm}^3$

5.2.3. Вплив іонної сили водного розчину на вилучення Co(II), Ni(II) та Cd(II)

У табл. 5.4 приведена залежність ступеню очистки водного розчину від Co(II), Ni(II) та Cd(II) на магнітних сорбентах від іонної сили. Як видно, при $I_{\text{NaCl}} = 0,01$ сорбція досліджуваних металів на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ різко знижується.

Поглиналина здатність магнетиту при вказаному значенні I_{NaCl} зменшується менш істотно. Тому вилучення іонів важких металів магнітними сорбентами з водних середовищ з високим солевмістом не буде ефективним.

Таблиця 5.3 – Коефіцієнти ізотерм сорбції Co(II), Ni(II) Cd(II) на Fe₃O₄ та KZnНСFe моделей Фрейндліха та Ленгмюра

Me(II)	Сорбент	За Фрейндліхом $a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			За Ленгмюром $a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$		
		K_F	$1/n$	R^*	K_L	a_∞ , мкмоль/г	R
Co(II)	Fe ₃ O ₄	1,97	0,54	0,936	0,02	37,9	0,994
	Fe ₃ O ₄ /KZnНСFe	3,59	0,09	0,989	0,02	29,7	0,996
Ni(II)	Fe ₃ O ₄	3,17	0,45	0,998	0,02	40,7	0,997
	Fe ₃ O ₄ /KZnНСFe	4,14	0,11	0,971	0,01	35,3	0,992
Cd(II)	Fe ₃ O ₄	17,70	0,09	0,952	0,01	98,1	0,995
	Fe ₃ O ₄ /KZnНСFe	9,48	0,07	0,988	0,02	39,8	0,996

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

5.2.4. Вплив дози сорбентів на вилучення Co(II), Ni(II) та Cd(II)

На рис. 5.7 представлені результати дослідження впливу дози магнітних сорбентів (1,0 ÷ 6,0) г/дм³ на ступінь вилучення Co(II), Ni(II) та Cd(II) з водних розчинів. Встановлено, що при збільшенні дози як магнетиту, так і Fe₃O₄/KZnНСFe, спостерігається поступове підвищення ефективності очистки водних розчинів від зазначених іонів важких металів.

Застосування магнетиту в кількості 6 г/дм³ забезпечує практично повне видалення зазначених іонів металів (Co(II) – 99,2 %, Cd(II) – 99,5 %, Ni(II) – 88,2 %), в той же час на зразку Fe₃O₄/KZnНСFe ступені вилучення становлять для Co(II) – 53,7 %, Cd(II) – 64,8 %, Ni(II) – 50,7 %, що, для порівняння, майже вдвічі менше, ніж для ¹³⁷Cs (99,8 %).

Таблиця 5.4 – Вплив іонної сили на ступінь очистки водного розчину від іонів важких металів магнітними сорбентами при $C_0(\text{Me(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH}_0 = 4,0$, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г

Me(II)	Сорбент	I_{NaCl}	α , %
Co(II)	Fe ₃ O ₄	0	52,3
		0,01	44,6
	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	0	32,1
		0,01	11,0
Ni(II)	Fe ₃ O ₄	0	56,5
		0,01	53,2
	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	0	31,2
		0,01	17,1
Cd(II)	Fe ₃ O ₄	0	62,3
		0,01	55,1
	Fe ₃ O ₄ /KZnHCFe	0	46,5
		0,01	22,5

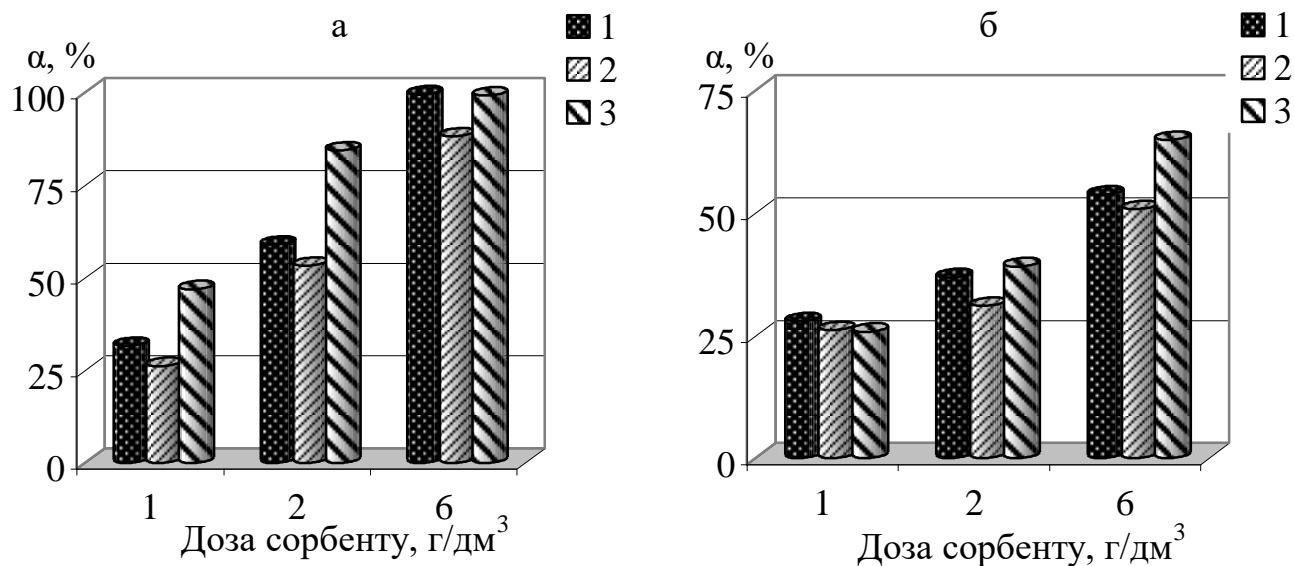


Рисунок 5.7 – Вплив дози Fe₃O₄ (а) та Fe₃O₄/KZnHCFe (б) на ступінь очистки водного розчину від важких металів (1 – Co(II), 2 – Ni(II), 3 – Cd(II)) при $\text{pH}_0 = 4,0$, $C_0(\text{Me(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,100$ г

Висновки до розділу 5

Проведено порівняльне дослідження неорганічних сорбційних матеріалів щодо сорбційної очистки водних середовищ від сполук Cu(II). Встановлено, що композиційні сорбенти з іммобілізованими гексаціаноферат (II)-іонами на різних матрицях є найбільш ефективними для вилучення зазначеного іону важкого металу: при дозі $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$ та Zn/Al-FeCN 1г/дм^3 ступінь очистки водних розчинів від Cu(II) становить 98 % та 99 %, відповідно.

Показано перспективність попереднього сорбційного концентрування Cu(II) з водних середовищ на композиційних сорбентах з іммобілізованими гексаціаноферат (II)-іонами з подальшим її аналітичним визначенням методом атомно-абсорбційної спектрометрії, що дає можливість визначати зазначений неорганічний токсикант на рівні концентрацій значно нижчій ГДК.

Досліджено сорбційну здатність магнітних сорбентів по відношенню до сполук Co(II), Ni(II) та Cd(II). Показано, що максимальне вилучення вказаних іонів важких металів спостерігається при $\text{pH}_0 \geq 4,0$. Встановлено, що ступінь очистки вод від Co(II), Ni(II) та Cd(II) магнітними сорбентами суттєво залежить від іонної сили водного розчину.

Показано, що застосування магнітних сорбційних матеріалів є ефективним для очистки (доочистки) забруднених Co(II), Ni(II) та Cd(II) великих об'ємів вод з відносно низькою (але вище нормативної [238]) концентрацією з повною автоматизацією технологічного процесу та можливою подальшою утилізацією отриманих шламів за низькотемпературною (800°C) керамічною технологією [281].

РОЗДІЛ 6

ОЧИСТКА ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД ФОСФАТ-ІОНІВ РІЗНИМИ
ФОРМАМИ Zn/Al- ТА Mg/Fe-ШПГ

Внаслідок широкого застосування сполук фосфору в сільському господарстві та промисловості відбувається його надмірне надходження у природні водні середовища, що згубно впливає на гідроекосистеми, викликаючи процеси евтрофікації водойм [102, 103]. Крім того, одними із основних джерел надходження фосфат-іонів у водні середовища є також побутові стічні води та ерозія природних фосфатвмісних порід.

Для зменшення цього негативного явища законодавством [22, 282] встановлено жорсткі вимоги на присутність сполук фосфору в поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання ($\leq 3,5$ мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ [22]) та стічних водах (≤ 2 мг $\text{P}/\text{дм}^3$, що відповідає $6,134$ мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ [282]). Тому максимальне вилучення фосфат-іонів є важливим завданням екологічної безпеки як для очистки (глибокої доочистки) водних середовищ з метою підвищення їх якості, так і для збереження природних ресурсів, оскільки природні запаси сировини, що містить фосфати, будуть вичерпані протягом декількох десятиліть [109].

Підвищений інтерес до ШПГ, як сорбентів катіоно- та аніонообмінників, обумовлений можливістю керування їх фізико-хімічними властивостями, в тому числі сорбційною здатністю, шляхом видозміни складу катіонів та їх співвідношення у структурі бруситоподібних шарів [168, 283]. Це дозволяє не тільки контролювати вміст аніонів, присутніх у міжшаровому просторі, але і за рахунок зміни радіуса катіонів і ступеня їх ізоморфного співвідношення варіювати розмір міжшарового каналу, що збільшує концентрацію реакційних центрів у матриці сорбенту. Варто зазначити, що для отримання зазначених сорбентів використовуються широко доступні вихідні реагенти з низькою вартістю, а сам процес синтезу відзначається легкою відтворюваністю.

Тому нами [284–287] досліджено вплив природи металу у складі синтетичних карбонатних та кальцинованих при 400 °С форм на прикладі Zn/Al- і Mg/Fe-ШПГ з мольним співвідношенням $[Me(II)]/[Me(III)]$ у структурі октаедричного шару 2:1, а також вплив співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у структурі октаедричного шару карбонатних та кальцинованих при 400 °С форм Mg/Fe-ШПГ на сорбційну здатність вказаних матеріалів по відношенню до фосфат-іонів, а також розглянуто можливість попереднього сорбційного концентрування залишкових концентрацій фосфат-іонів із природних вод з наступним їх аналітичним визначенням.

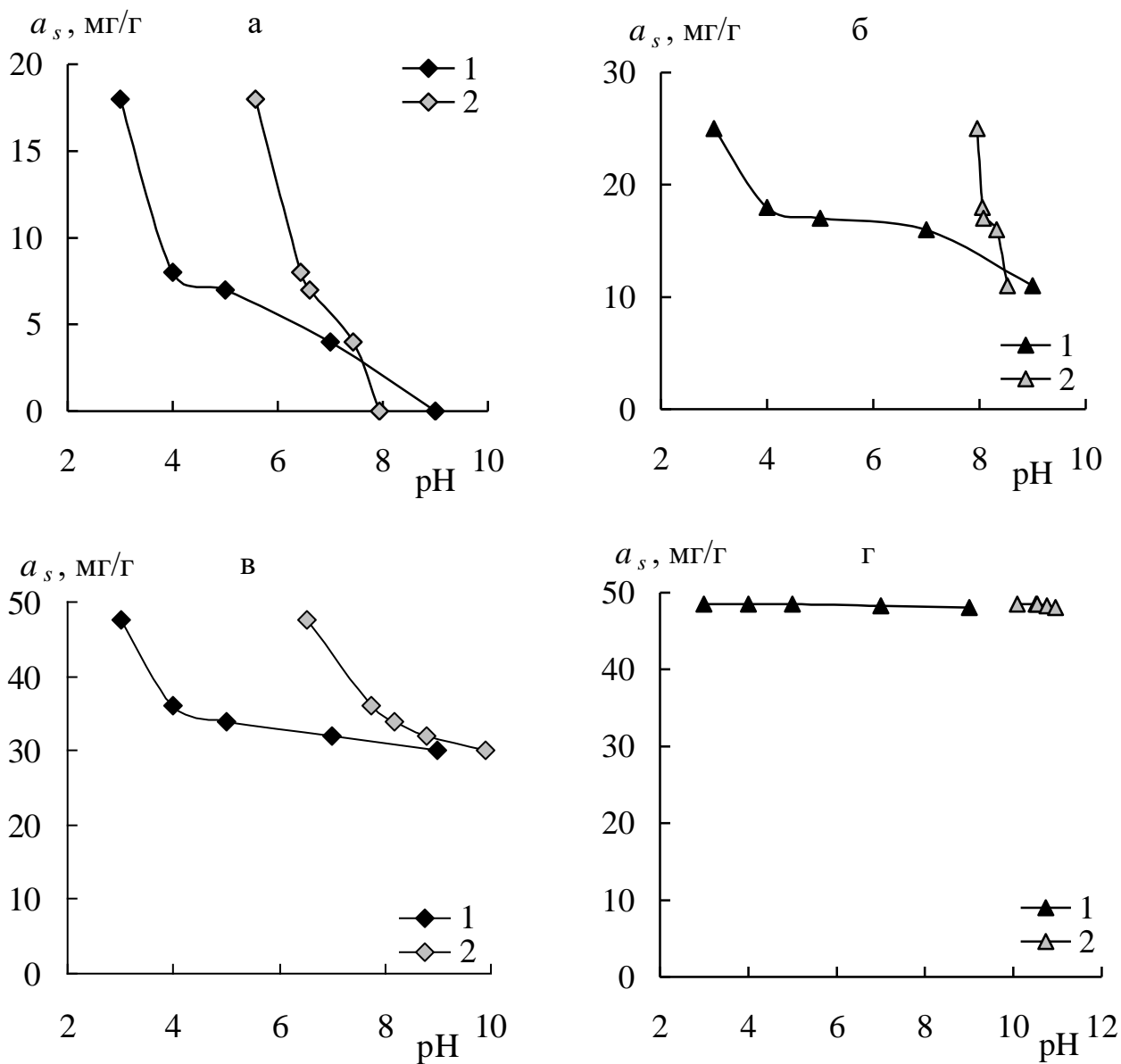
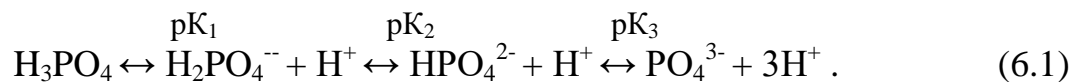
6.1. Сорбційна очистка водних середовищ від фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ

6.1.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ

Як видно з рис. 6.1, значення pH_0 водного розчину суттєво впливає на величини сорбції фосфат-іонів на зразках Zn/Al- та Mg/Fe-ШПГ. При цьому для досліджуваних сорбентів характерний зсув pH_p у нейтральну та лужну області. Максимальні величини сорбції досліджуваних іонів досягаються на зразку Mg_2Fe -КШПГ у широкому діапазоні $pH_0 = 3,0 \div 9,0$, що відповідає $pH_p = 10,1 \div 10,9$. Зі збільшенням $pH_0 \geq 3,0$ для Zn_2Al -ШПГ та Mg_2Fe -ШПГ, а також Zn_2Al -КШПГ спостерігається зниження величин сорбції фосфат-іонів. При $pH_0 = (4,0 \div 7,0)$ ($pH_p = (6,4 \div 7,4)$) для Zn_2Al -ШПГ характерна найнижча сорбційна здатність по відношенню до вказаних аніонів у порівнянні з іншими досліджуваними ШПГ. Разом з тим при $pH_0 = 9,0$ ($pH_p = 7,9$) вилучення фосфат-іонів з водного розчину на Zn/Al-ШПГ практично не відбувається, що, ймовірно, пов'язано з конкурентним впливом OH^- -іонів, формою знаходження фосфатів у водному розчині та зарядом поверхні ШПГ (величиною $pH_{ТНЗ}$).

Відомо [167, 288], що у водних розчинах у результаті дисоціації утворюються розчинні аніонні форми $H_2PO_4^-$ – $pK_1 = 2,12$ [288] ($pK = -\lg K$, де K –

константа дисоціації), HPO_4^{2-} – $\text{pK}_2 = 7,21$ [288], PO_4^{3-} – $\text{pK}_3 = 12,67$ [288], мольне співвідношення яких залежить від рН:



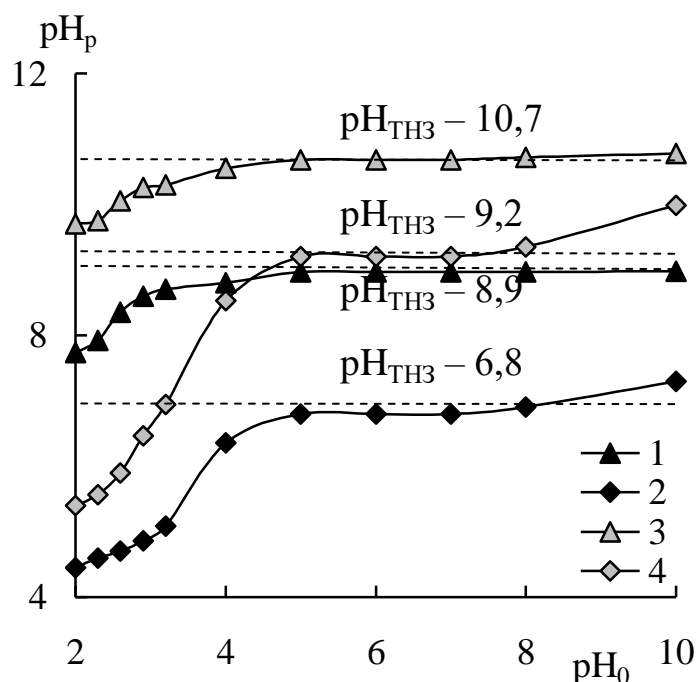
1 – pH_0 , 2 – pH_p

Рисунок 6.1 – Вплив рН водного розчину на величини сорбції фосфат-іонів різнометальними ШПГ (а – Zn_2Al -ШПГ, б – Mg_2Fe -ШПГ, в – Zn_2Al -КШПГ, г – Mg_2Fe -КШПГ) при $V=50 \text{ см}^3$, $m=0,050 \text{ г}$, $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$

Так, при $pH = (2,0 \div 6,0)$ домінуючими є аніони $H_2PO_4^-$, а при pH , характерному для поверхневих вод, що становить $(6,5 \div 8,5)$, – HPO_4^{2-} [107].

Варто зазначити, що чим більш позитивним є заряд поверхні ШПГ, обумовлений ізоморфним заміщенням $Me(II)$ на $Me(III)$ у структурі матеріалу та протонуванням гідроксильних груп ($Me-OH_2^+$) в умовах низьких значень pH_0 , тим ефективніше відбувається вилучення негативно заряджених фосфат-іонів ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}).

Отримані результати корелюють з величинами pH_{TH3} досліджуваних ШПГ (рис. 6.2): для Zn_2Al -ШПГ значення pH_{TH3} становить 6,8, для Mg_2Fe -ШПГ – 8,9, Zn_2Al -КШПГ – 9,2, Mg_2Fe -КШПГ – 10,7. Це свідчить про те, що чим вищі значення pH_{TH3} сорбентів, тим більш широкий діапазон pH , де поверхня ШПГ є протонувана і, відповідно, збільшується поглинальна здатність зазначених сорбційних матеріалів по відношенню до фосфат-аніонів.



1 – Mg_2Fe -ШПГ, 2 – Zn_2Al -ШПГ, 3 – Mg_2Fe -КШПГ, 4 – Zn_2Al -КШПГ

Рисунок 6.2 – Визначення значень pH_{TH3} різнометальних ШПГ

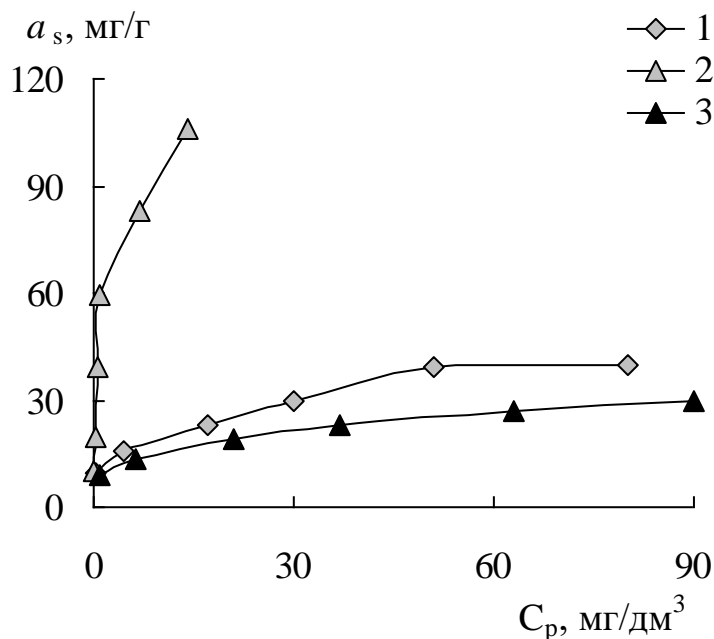
Крім того, частина фосфат-іонів на досліджуваних ШПГ вилучається у результаті іонного обміну, при цьому відбувається регідратація Zn_2Al -КШПГ і Mg_2Fe -КШПГ та відновлення їх первинної структури. Для Zn_2Al -ШПГ та Mg_2Fe -ШПГ характерний іонний обмін між аніонами PO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ і міжшаровими аніонами CO_3^{2-} . Варто зазначити, що ШПГ мають значну спорідненість до двовалентних аніонів, тому карбонат-іони, які знаходяться в міжшаровому просторі ШПГ, частково перешкоджають повному іонному обміну інших аніонів з водних розчинів [289, 290], внаслідок чого, ймовірно, величини сорбції на карбонатних формах зазначених сорбентів значно нижчі, ніж на кальцинованих.

Очевидно, що вилучення фосфат-іонів з водних розчинів відбувається за рахунок електростатичної взаємодії зазначених аніонів з зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ, комплексоутворення з гідроксильними групами на поверхні матеріалів, при цьому утворюються зовнішньосферні моно- та бідентатні комплекси, як показано авторами [168], та іонного обміну в міжшаровому просторі.

6.1.2. Ізотерми сорбції фосфат-іонів на різнометальних формах ШПГ

На рис. 6.3 представлені отримані ізотерми сорбції для зразків Zn_2Al -КШПГ, Mg_2Fe -КШПГ та Mg_2Fe -ШПГ. Величини сорбції фосфат-іонів зі збільшенням їх концентрації досягають більших значень на Mg_2Fe -КШПГ. Як уже стверджувалося раніше, ймовірно, це обумовлено тим, що величина $pH_{ТНЗ}$ для Mg_2Fe -КШПГ знаходиться значно вище, ніж для інших досліджуваних ШПГ.

Для обробки експериментальних даних використовували моделі Фрейндліха та Ленгмюра. Коефіцієнти кореляції зазначених рівнянь мають досить високі значення – $R > 0,9$ (табл. 6.1). Встановлено, що граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для Mg_2Fe -КШПГ у 2 рази вищі, ніж для Zn_2Al -КШПГ, та складають 90,9 мг/г та 42,1 мг/г, відповідно, а також 26,8 мг/г – для Mg_2Fe -ШПГ.



1 – Zn₂Al-КШПГ, 2– Mg₂Fe-КШПГ, 3 – Mg₂Fe-ШПГ

Рисунок 6.3 – Ізотерми сорбції фосфат-іонів у водних розчинах на різнометальних ШПГ при рН₀ = 6,0, V = 50 см³, m = 0,050 г

Таблиця 6.1 – Коефіцієнти моделей сорбції Фрейндліха та Ленгмюра

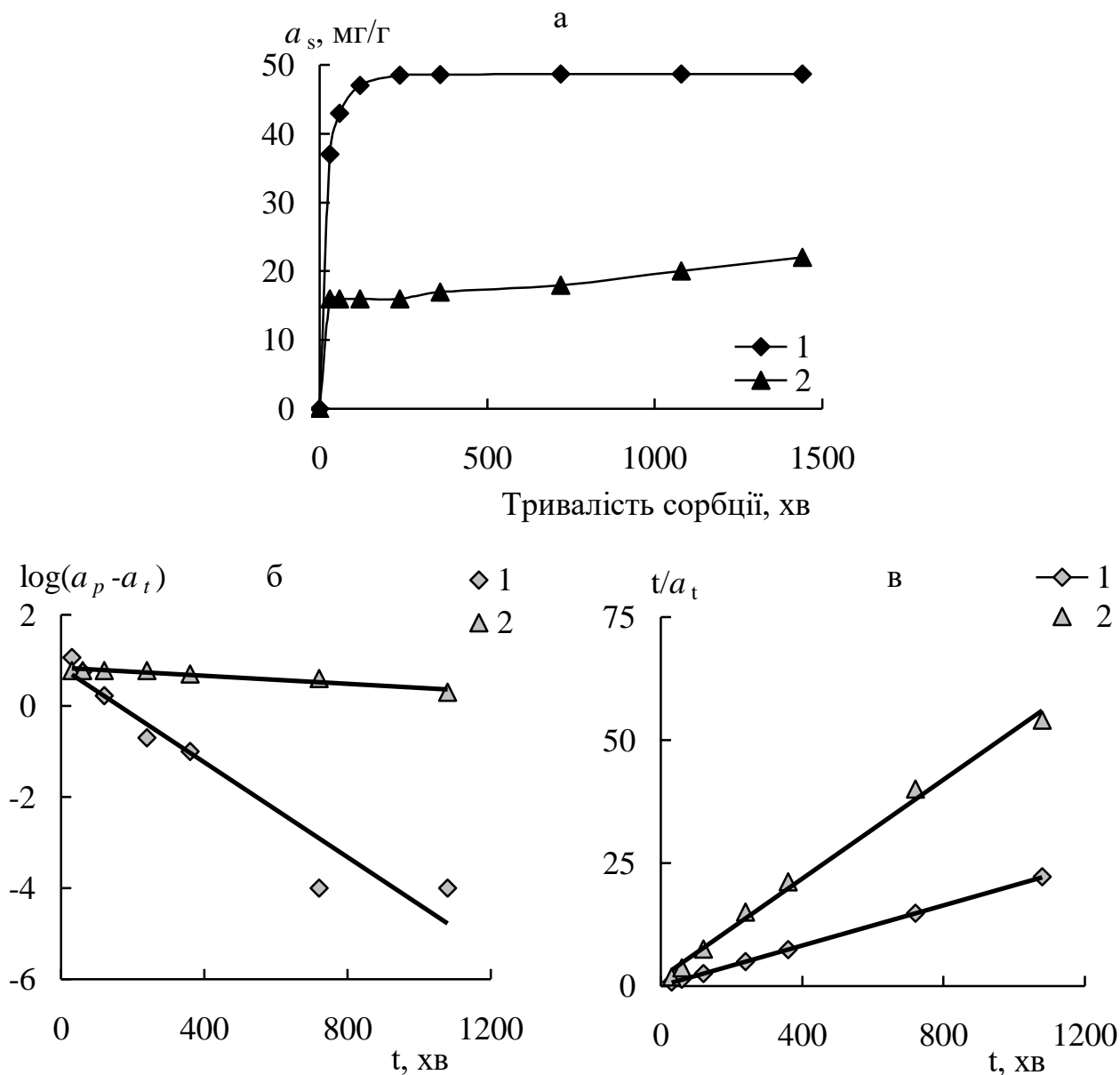
Сорбент	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	K_F	$1/n$	R^*	K_L	a_∞ , мг/г	R^*
Zn ₂ Al-КШПГ	9,16	0,347	0,978	0,24	42,1	0,995
Mg ₂ Fe-КШПГ	72,1	0,845	0,997	1,51	90,9	0,998
Mg ₂ Fe-ШПГ	7,89	0,295	0,998	0,15	26,8	0,991

Примітка. *R – коефіцієнт кореляції.

6.1.3. Кінетика сорбції фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ

На рис. 6.4а наведено залежність величин сорбції фосфат-іонів з водних розчинів різнометальними зразками кальцинованих ШПГ зі співвідношенням [Me(II)]/[Me(III)] = 2:1 від тривалості контакту твердої та рідкої фаз. Проведено обробку отриманих залежностей відповідно до моделей кінетики сорбції

псевдопершого та псевдодругого порядку [236, 237] (рис. 6.4 б, в). Як видно, з часом величини сорбції фосфат-іонів поступово зростають та через 4 год досягається сорбційна рівновага на обох сорбентах.



1 – Mg₂Fe-КШПГ, 2 – Zn₂Al-КШПГ

Рисунок 6.4 – Залежність величин сорбції фосфат-іонів з водних розчинів зразками кальцинованих різнометальних ШПГ від тривалості контакту твердої і рідкої фаз (а) та моделі кінетики сорбції псевдопершого (б) і псевдодругого порядків (в) при $pH_0 = 6,0$, $C_0(PO_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

Модель кінетики сорбції псевдопершого порядку недостатньо добре підходить для опису вилучення фосфат-іонів з водних розчинів на досліджуваних ШППГ, про що свідчать низькі коефіцієнти кореляції, отримані при обробці кінетичних кривих у координатах $\log(a_p - a_t) - t$: 0,854 для Mg_2Fe -КШППГ, 0,638 для Zn_2Al -КШППГ (рис. 6.4б, табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Кінетичні характеристики сорбції фосфат-іонів на зразках різнометальних ШППГ для моделі псевдопершого порядку

Сорбент	Параметри моделі псевдопершого порядку			
	$k_1 \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	a_p (експ.), мг/г	a_p (теор.), мг/г	R^2
Mg_2Fe -КШППГ	5,20	48,7	3,35	0,922
Zn_2Al -КШППГ	0,40	22,0	6,84	0,914

На рис.6.4в зображено графіки залежностей $t/a_t - t$ для сорбції фосфат-іонів на досліджуваних ШППГ, що мають вигляд прямої лінії. Як видно, модель кінетики псевдодругого порядку більш точно описує кінетику сорбції на досліджуваних зразках сорбентів. Значення коефіцієнтів кореляції моделі псевдодругого порядку вищі (1,0 для Mg_2Fe -КШППГ, 0,994 – Zn_2Al -КШППГ) (табл. 6.3), ніж при використанні моделі псевдопершого порядку (0,922 для Mg_2Fe -КШППГ, 0,914 – Zn_2Al -КШППГ). Теоретично розраховані значення рівноважної адсорбції різнометальних ШППГ близькі до експериментально отриманих.

Для сорбенту Mg_2Fe -КШППГ характерні значно вищі як значення величин сорбції, так і кінетичні параметри сорбції у порівнянні з Zn_2Al -КШППГ. Константа швидкості реакції k_2 моделі сорбції псевдодругого порядку для Mg_2Fe -КШППГ становить $3,27 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$, а для Zn_2Al -КШППГ – $0,901 \text{ хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$. Це свідчить про високу селективність магній-залізного сорбенту по відношенню до вказаних аніонів.

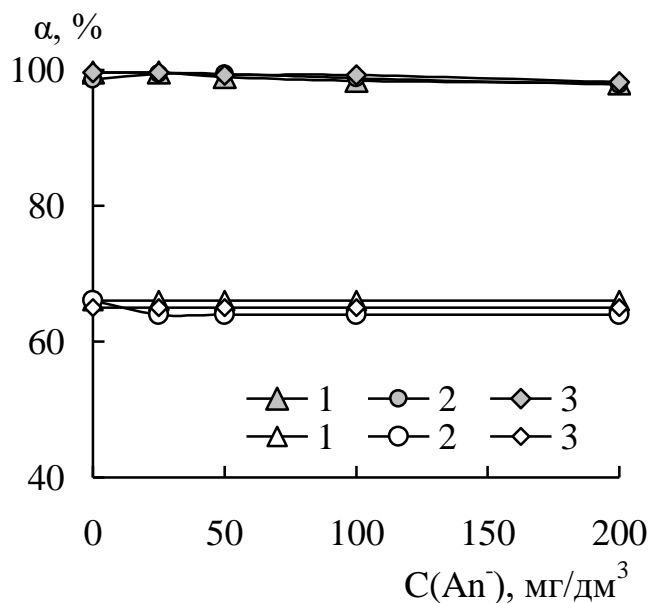
Таблиця 6.3 – Кінетичні характеристики сорбції фосфат-іонів на зразках різнометальних ШПГ для моделі псевдодругого порядку

Сорбент	Параметри моделі псевдодругого порядку			
	$k_2 \cdot 10^{-3}$, $\text{хв}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	a_p (експ.), мг/г	a_p (теор.), мг/г	R^2
Mg ₂ Fe-КШПГ	3,27	48,7	49,0	1,0
Zn ₂ Al-КШПГ	0,901	22,0	19,9	0,994

Оскільки процес сорбції фосфат-іонів на Mg₂Fe- та Zn₂Al-КШПГ найкраще описується моделлю псевдодругого порядку, то ймовірно, що лімітуючою стадією процесу сорбції зазначених аніонів є хемосорбція (утворення зовнішньосферних моно- та бідентатних комплексів фосфат-іонів з гідроксильними групами на поверхні ШПГ). На подібний механізм вказують також і дані авторів [291].

6.1.4. Вплив макрокомпонентів води та дози сорбентів на сорбцію фосфат-іонів різнометальними формами ШПГ

На вилучення фосфат-іонів з водних середовищ можуть чинити конкуруючий вплив типові аніони поверхневих і стічних вод – HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ і інші [101, 168]. Тому нами досліджено вплив концентрації даних макрокомпонентів на сорбцію зазначеного аніона на Zn₂Al- та Mg₂Fe-КШПГ (рис. 6.5) з водних розчинів. Встановлено, що при концентрації до 200 мг/дм³ гідрокарбонат-, хлорид- і сульфат-аніони практично не знижують ступінь вилучення фосфат-аніонів ($C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$) досліджуваними ШПГ.



1 – HCO_3^- , 2 – Cl^- , 3 – SO_4^{2-}

Рисунок 6.5 – Вплив концентрації макрокомпонентів природних вод на вилучення фосфат-іонів з водних розчинів на різнометальних формах ШПГ: Mg_2Fe -КШПГ (темні символи), Zn_2Al -КШПГ (світлі символи) при $\text{pH}_0 = 6,0$, $C_0(\text{PO}_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0,050 \text{ г}$

У табл. 6.4 представлені результати дослідження впливу дози сорбентів Zn_2Al - та Mg_2Fe -КШПГ в інтервалі $(0,5 \div 3) \text{ г/дм}^3$ на ступінь очистки водних розчинів ($\text{pH}_0 = 6,0$) від фосфат-іонів. Досить високий ступінь очистки (99,4 %) зазначеного аніона спостерігається на Mg_2Fe -КШПГ вже при дозі сорбенту 1 г/дм^3 . Для Zn_2Al -КШПГ збільшення його дози також викликає поступове зростання ступеню очистки від фосфат-іонів, що дозволяє підвищити ефективність очистки водних розчинів: при дозі 3 г/дм^3 відбувається практично повне вилучення зазначених аніонів (99,6 %).

Застосування Zn_2Al - та Mg_2Fe -КШПГ з метою селективного вилучення фосфат-іонів при їх вихідній концентрації в водних середовищах $\leq 50 \text{ мг/дм}^3$ дозволяє досягати концентрацій, що відповідають нормативним показникам для вод – джерел питного водопостачання.

Таблиця 6.4 – Вплив дози кальцинованих різнометальних ШППГ на ступінь очистки водних розчинів від фосфат-іонів. $pH_0 = 6,0$, $C_0(PO_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$

Сорбент	Доза сорбенту, г/дм ³	Ступінь очистки, %
Zn ₂ Al-КШППГ	0,5	32
	1	48
	2	78
	3	99,6
Mg ₂ Fe-КШППГ	0,5	85,8
	1	99,4
	2	99,8
	3	99,8

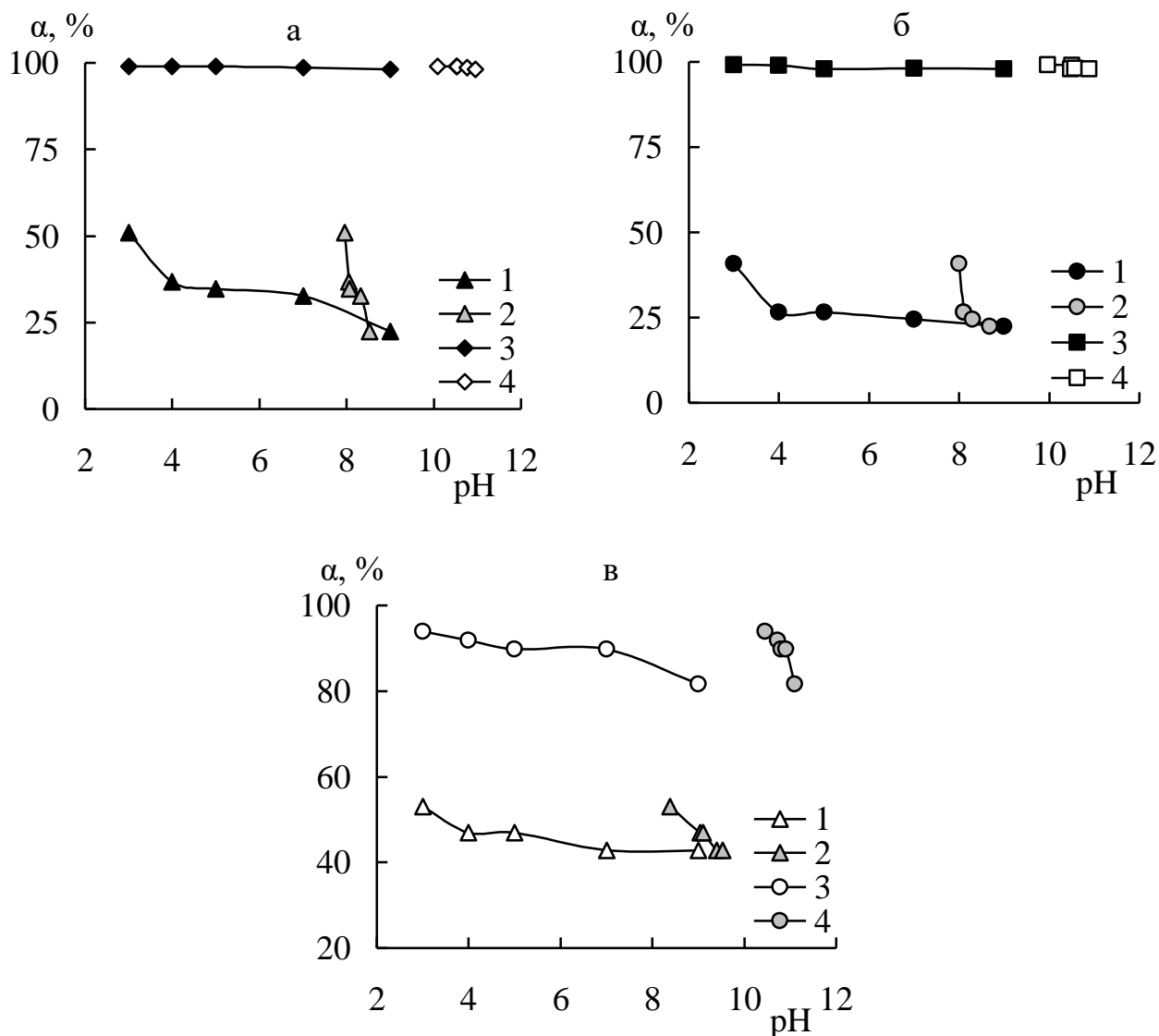
6.2. Вплив співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у складі ШППГ на сорбційне вилучення фосфат-іонів

6.2.1. Вплив рН водного розчину на сорбцію фосфат-іонів ШППГ з різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$

Як видно з рис. 6.6, ступінь вилучення фосфат-іонів з модельних водних розчинів ($C_0(PO_4^{3-}) = 50 \text{ мг/дм}^3$) на карбонатних формах Mg/Fe-ШППГ при зростанні pH_0 до 9,0 зменшується. При цьому зі збільшенням співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у їх структурі від 2 до 4 сорбція зазначених аніонів зростає.

При зменшенні частки Fe(III) у структурі досліджуваних сорбентів відбувається збільшення відстані міжшарового простору ШППГ за рахунок зменшення електростатичного притягання між бруситоподібними шарами і їх взаємодії з міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами, а також молекулами води, що підтверджено рентгенографічно [227]. Винятком є зразок Mg₃Fe-ШППГ, що, очевидно, свідчить про оптимальну щільність заряду шарів Mg₂Fe-КШППГ та

Mg_4Fe -КШПГ, що забезпечують необхідну конфігурацію для іонного обміну та вбудовування фосфат-іонів у міжшаровий простір.



а – Mg_2Fe -ШПГ (1, 2) та Mg_2Fe -КШПГ (3, 4);

б – Mg_3Fe -ШПГ (1, 2) та Mg_3Fe -КШПГ (3, 4);

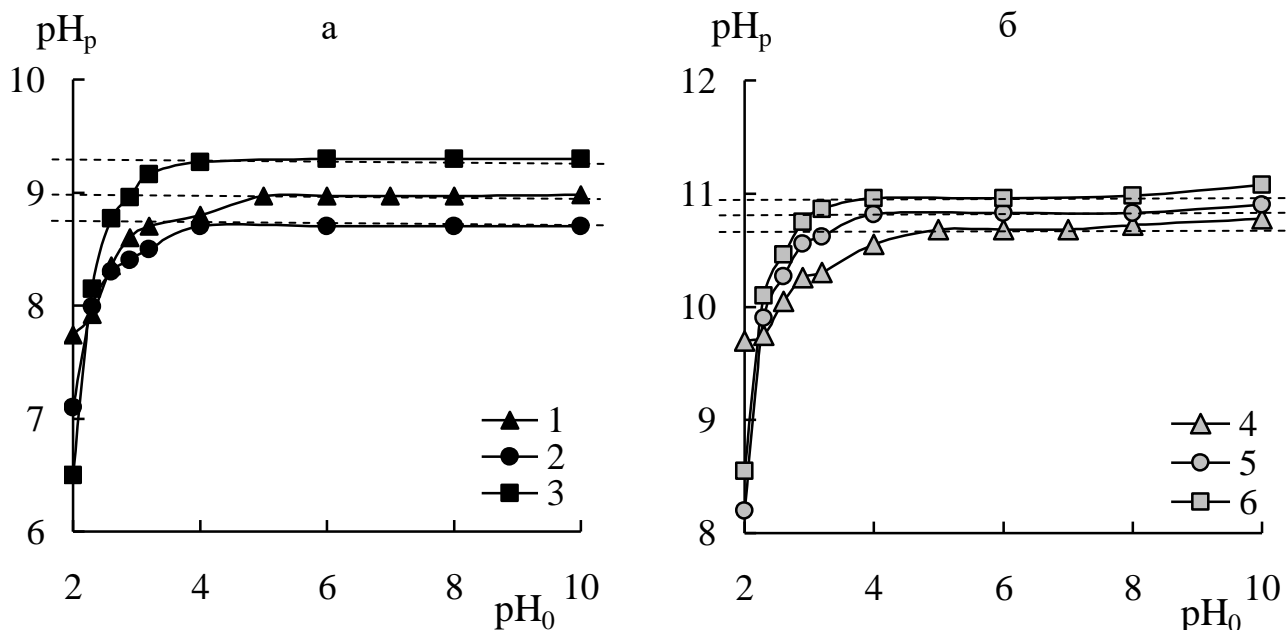
в – Mg_4Fe -ШПГ (1, 2) та Mg_4Fe -КШПГ (3, 4).

Рисунок 6.6 – Вплив рН водного розчину (1, 3 – pH_0 , 2, 4 – pH_p) на ступінь очищення від фосфат-іонів модельних розчинів сорбентом Mg/Fe -ШПГ при $C_0(PO_4^{3-}) = 50$ мг/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0,050$ г

У той же час, на кальцинованих зразках Mg_2Fe -КШПГ та Mg_3Fe -КШПГ спостерігається максимальне вилучення досліджуваних аніонів (99,8 %) в широкому інтервалі $pH_0 = 3,0 \div 9,0$, що є позитивним фактором при практичному застосуванні сорбентів для водоочистки, оскільки усуває потребу в регулюванні рівня рН водного середовища, що підлягає очистці, додатковими реагентами – для природних та стічних вод діапазон значень $pH = 6,0 \div 9,0$.

Для Mg_4Fe -КШПГ характерним є незначне зниження сорбції, оскільки, незважаючи на збільшення міжшарового простору, із збільшенням співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у структурі бруситоподібних шарів величина їх позитивного заряду зменшується. При використанні кальцинованих форм Mg/Fe -КШПГ у результаті іонного обміну за рахунок «ефекту пам'яті» відбувається відновлення їх первинної структури. Також варто зазначити, що для досліджуваних сорбентів при зростанні співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ простежується збільшення зсуву pH_p у слабколужну та лужну області. При цьому кальциновані форми ШПГ виявляють більш основні властивості в порівнянні з карбонатними.

Очевидно, що наведений характер кривих залежностей ступеню очистки від рН обумовлений, як зазначалося вже вище, формами знаходження фосфат-іонів у водному розчині, конкурентним впливом OH^- -іонів та структурою зразків ШПГ, у тому числі зарядом їх поверхні та його величиною (рис. 6.7). Як видно, високі значення $pH_{ТНЗ}$ притаманні термообробленим формам ШПГ (Mg_2Fe -КШПГ – 10,7, Mg_3Fe -КШПГ – 10,8, Mg_4Fe -КСДГ – 11,0) на відміну від карбонатних (Mg_2Fe -ШПГ – 9,0, Mg_3Fe -ШПГ – 8,7, Mg_4Fe -ШПГ – 9,3). При pH_0 та $pH_p < pH_{ТНЗ}$ поверхня Mg/Fe -ШПГ заряджена позитивно, що сприяє зв'язуванню фосфат-аніонів за механізмами вилучення, подібними таким, що справеливі для різнометальних форм ШПГ та за механізмами, наведеними в роботах [167, 168, 286].

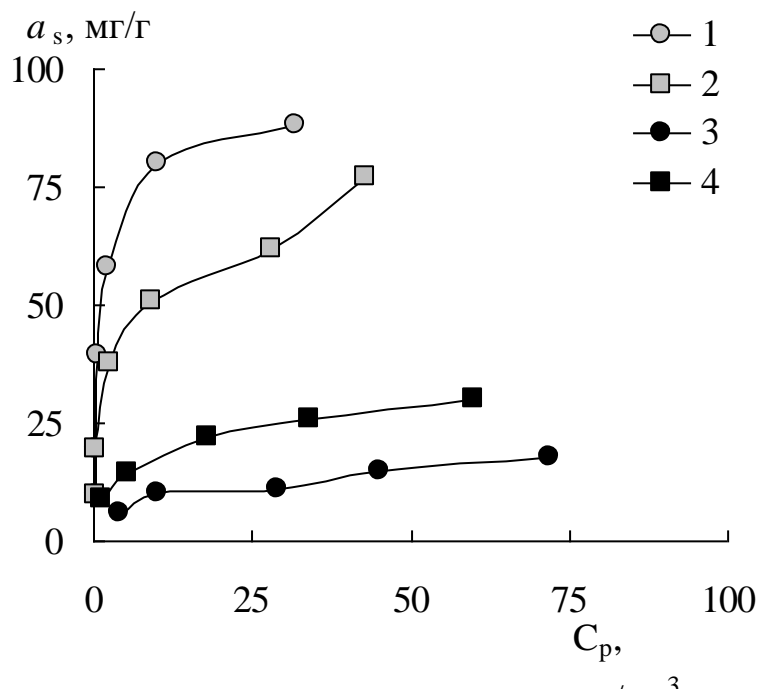


1 – Mg_2Fe -ШПГ, 2 – Mg_3Fe -ШПГ, 3 – Mg_4Fe -ШПГ,
 4 – Mg_2Fe -КШПГ, 5 – Mg_3Fe -КШПГ, 6 – Mg_4Fe -КШПГ.

Рисунок 6.7 – Визначення значення $pH_{ТНЗ}$ карбонатних (а) та термооброблених (б) форм ШПГ із різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$

6.2.2. Ізотерми сорбції фосфат-іонів на ШПГ з різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$

Експериментально отримано ізотерми сорбції для зразків карбонатних та кальцинованих форм Mg/Fe -ШПГ із співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ 3:1 та 4:1 при $pH_0 = 6,0$ (рис. 6.8) (для зразків із співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ 2:1 зазначені залежності наведено вище на рис. 6.3). Проведена їх математична обробка, виходячи з моделей сорбції Фрейндліха та Ленгмюра (табл. 6.1, 6.5). Розраховані значення коефіцієнтів сорбції представлені в табл. 6.5. та наведеній вище табл. 6.1. З отриманих результатів випливає, що адсорбційна здатність до фосфат-іонів зростає в ряду: Mg_3Fe -КШПГ \approx Mg_2Fe -КШПГ \gg Mg_4Fe -КШПГ $>$ Mg_4Fe -ШПГ $>$ Mg_2Fe -ШПГ $>$ Mg_3Fe -ШПГ.



1 – Mg_3Fe -КШПГ, 2 – Mg_4Fe -КШПГ,
3 – Mg_3Fe -ШПГ, 4 – Mg_4Fe -ШПГ

Рисунок 6.8 – Ізотерми сорбції фосфат-іонів з водних розчинів кальцинованими (1, 2) та карбонатними (3, 4) формами Mg/Fe -ШПГ із різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ при $pH_0 = 6,0, V = 50 \text{ cm}^3, m = 0,050 \text{ г}$

Таблиця 6.5 – Коефіцієнти моделей Фрейндліха та Ленгмюра

Сорбент	За рівнянням Фрейндліха $a_s = K_F \cdot C_p^{1/n}$			За рівнянням Ленгмюра $a_s = \frac{K_L \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}$		
	K_F	$1/n$	R^{2*}	K_L	a_∞ , мг/г	R^2
Mg_3Fe -КШПГ	52,77	0,16	0,9521	0,78	91,7	0,9992
Mg_4Fe -КШПГ	30,45	0,23	0,9749	0,72	64,5	0,9969
Mg_3Fe -ШПГ	3,70	0,37	0,9654	0,09	20,2	0,9913
Mg_4Fe -ШПГ	8,46	0,32	0,9969	0,17	32,2	0,9912

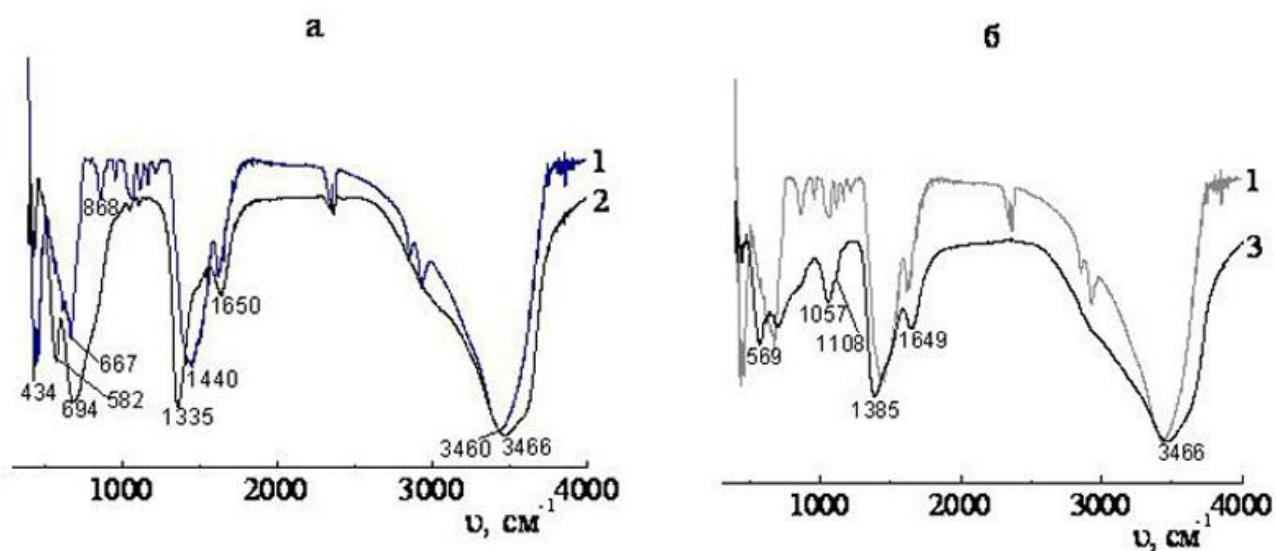
Примітка: * R – коефіцієнт кореляції.

Найбільші граничні значення адсорбції, розраховані за рівнянням Ленгмюра, та константи сорбційної рівноваги мають зразки Mg_2Fe -КШПГ та Mg_3Fe -КШПГ (a_∞ становить 90,9 та 91,7 мг/г, відповідно).

6.2.3. Механізм сорбції фосфат-іонів на Mg_3Fe -ШПГ та його кальцинованій формі

Для з'ясування більш детального механізму вилучення фосфат-іонів з водних середовищ досліджуваними сорбентами на прикладі зразків кальцинованої форми сорбенту Mg_3Fe -КШПГ до та після сорбції фосфат-іонів, а також для порівняння з його вихідною карбонатною формою Mg_3Fe -ШПГ нами отримані їх ІЧ-спектри (рис. 6.9).

Як видно з рис. 6.9 а, на ІЧ-спектрах Mg_3Fe -КШПГ (крива 1) та Mg_3Fe -ШПГ (крива 2) спостерігаються інтенсивні широкі смуги при $3460\text{--}3466\text{ см}^{-1}$, які відносяться до валентних коливань ОН-груп молекул води, сполучених водневими зв'язками з молекулами води сусідніх шарів.



1 – Mg_3Fe -КШПГ; 2 – Mg_3Fe -ШПГ; 3 – фосфатвмісний Mg_3Fe -КШПГ

Рисунок 6.9 – ІЧ-спектри зразків ШПГ

Смуги деформаційних коливань $\delta(\text{НОН})$ розташовані при 1650 см^{-1} в обох зразках. Інтенсивні смуги поглинання при 1440 та 1365 см^{-1} у зразках Mg_3Fe -КШПГ та Mg_3Fe -ШПГ, відповідно, відносяться до валентних асиметричних коливань CO_3^{2-} -іону, а смуги поглинання при 667 см^{-1} та 694 см^{-1} характерні для деформаційних коливань карбонатної групи.

Відсутність смуг поглинання, що відповідають симетричним валентним коливанням карбонатної групи (область $\sim 1080 \text{ см}^{-1}$), а також відносно невелика ширина смуги $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ вказують на іонну природу CO_3^{2-} -групи, тобто на відсутність ковалентних зв'язків карбонат-іона з іонами металів.

Крім того, наявність смуг поглинання карбонат-іонів у зразку Mg_3Fe -КШПГ свідчить про їх незначний вміст у міжшаровому просторі вказаного матеріалу, очевидно, за рахунок неповного їх видалення при термообробці карбонатної форми сорбенту, а також внаслідок контакту кальцинованих зразків з атмосферою повітря у лабораторних умовах. Смуга поглинання середньої інтенсивності при 582 см^{-1} може бути віднесена до валентних коливань Mg-O , оскільки коливання Fe-O повинні бути нижчими за частотою.

Як видно з рис. 6.9б, для зразка Mg_3Fe -КШПГ після сорбції фосфат-іонів (крива 3) ІЧ-спектр в області коливань молекул води аналогічний зі спектрами зразків Mg_3Fe -КШПГ та Mg_3Fe -ШПГ (рис. 6.9а, криві 1 та 2). Також у цьому зразку присутні коливання не повністю видаленого карбонат-іону. Крім цього, в діапазоні $(1000 \div 1200) \text{ см}^{-1}$ з'являється не надто інтенсивна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних асиметричних коливань ортофосфат-іону, а нова смуга при $\sim 570 \text{ см}^{-1}$ може бути віднесена до його деформаційних коливань. Часткове розщеплення цієї смуги (1057 та 1107 см^{-1}) свідчить про зниження симетрії PO_4^{3-} , що найімовірніше, є наслідком його протонування або утворення частково ковалентних зв'язків Me-O-P з іонами заліза (III) та магнію у міжшаровому просторі або на поверхні зразка, як показано в роботах [212, 292].

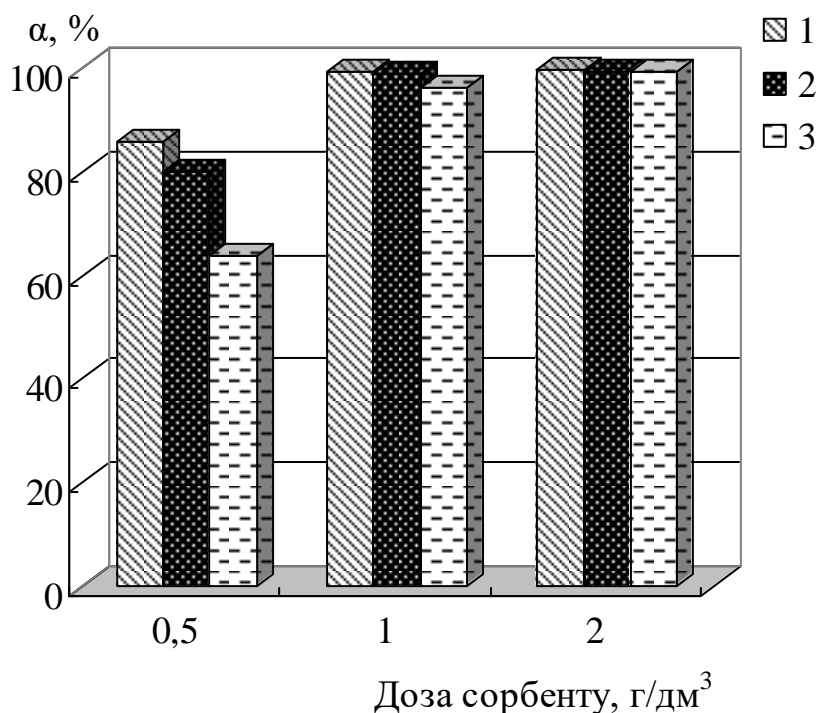
Таким чином, встановлено, що вилучення фосфат-іонів з водних розчинів на Mg_3Fe -КШПГ обумовлено як їх електростатичною взаємодією із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів матеріалу, так і

утворенням ними зовнішньосферних комплексів з гідроксильними групами на його поверхні та іонного обміну в міжшаровому просторі сорбенту за рахунок процесів регідратації кальцинованої форми ШПГ.

6.2.4. Вплив макрокомпонентів вод та дози сорбентів на сорбцію фосфат-іонів ШПГ із різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$

Встановлено, що типові аніони природних поверхневих та стічних вод – HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ($C_0(An^-) \leq 200$ мг/дм³) практично не зменшують сорбційну здатність як карбонатних, так і кальцинованих форм досліджуваних ШПГ по відношенню до фосфат-іонів ($C_0(PO_4^{3-}) = 50$ мг/дм³).

На рис. 6.10 представлено результати впливу дози кальцинованих форм сорбентів із співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ 2:1, 3:1, 4:1 на процес вилучення фосфат-іонів з модельних водних розчинів при $pH_0 = 6,0$ та $C_0(PO_4^{3-}) = 50$ мг/дм³.



1 – Mg_2Fe -КШПГ, 2 – Mg_3Fe -КШПГ, 3 – Mg_4Fe -КШПГ

Рисунок 6.10 – Вплив дози сорбентів із різним співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ на ступінь очистки водних розчинів від фосфат-іонів при $C_0(PO_4^{3-}) = 50$ мг/дм³, $pH_0 = 6,0$, $V = 50$ см³

Як видно, ступінь очистки водних розчинів від фосфат-іонів збільшується із ростом дози ШПГ та зменшенням частки Mg(II) у структурі досліджуваних матеріалів. При дозі 2 г/дм³ незалежно від співвідношення [Mg(II)]/[Fe(III)] на всіх зразках ШПГ спостерігається максимальний ступінь очистки водних розчинів від зазначених аніонів (99,6÷99,8) % – залишкова концентрація фосфат-іонів у вказаних водних середовищах відповідає нормативним показникам для очистки питних вод.

На прикладі зразка Mg₃Fe-КШПГ досліджено ефективність очистки від фосфат-іонів досить забруднених природних поверхневих водних середовищ – р. Остер (Чернігівська обл.) та р. Либідь (м. Київ), склад яких наведено вище в п. 2.1.1, при об'ємі проби – (0,5–1,5) дм³ та дозі сорбенту – 0,5 г/дм³. Як видно з табл. 6.6, застосування такого сорбенту дозволяє досягати практично повного вилучення зазначених аніонів (99,0) % з даних природних поверхневих вод.

Досліджені Mg/Fe-ШПГ показали істотну перевагу в порівнянні з іншими сорбційними матеріалами за рахунок наявності в їх складі екологічно безпечних та життєво важливих мікроелементів [166].

Таблиця 6.6 – Вплив дози сорбенту Mg₃Fe-КШПГ на ступінь очистки природних поверхневих вод від фосфат-іонів

Доза сорбенту, г/дм ³	р. Остер	р. Либідь
	Ступінь очистки, %	
0,25	78,0	73,1
0,5	99,0	98,5
1	99,3	99,0

Це дозволяє використовувати дані матеріали в технологіях підготовки питних вод, а також значно скоротити загальні витрати на подальшу утилізацію відпрацьованих сорбційних матеріалів, що містять фосфат-іони, шляхом їх застосування в якості сільськогосподарських добрив [293] при умові, що водні

середовища, які очищуються, не містимуть у значних концентраціях інших небезпечних токсикантів.

6.2.5. Вплив природи реагентів на десорбцію фосфат-іонів

Результати вивчення впливу різних концентрацій розчинів деяких солей на десорбцію фосфат-іонів у статичних умовах з модельного фосфатвмісного зразка Mg_3Fe -КШПГ показали, що фосфат-іони слабо десорбуються з поверхні сорбенту розчинами $NaCl$ та Na_2SO_4 різної концентрації (ступінь десорбції не перевищує $\approx 10\%$). Максимальна кількість зазначеного аніона (ступінь десорбції становить 88%) вилучається з Mg_3Fe -КШПГ 3-кратною десорбцією розчином $NaOH$ $0,1$ моль/дм³ об'ємом 20 см³ (табл. 6.7).

Таблиця 6.7 – Залежність ступеня десорбції (СД) фосфат-іонів від концентрації десорбентів та кратності десорбції у статичному режимі при $a_0 = 58,6$ мг $PO_4^{3-}/г$, $V = 20$ см³; $m = 0,050$ г, $t = 1$ год

Десорбент	Концентрація, моль/дм ³	Кратність десорбції	СД, %
NaOH	0,01	1	19
		3	35
	0,05	1	42
		3	73
	0,1	1	51
		3	88
Na ₂ CO ₃	0,01	1	11
		3	20
	0,05	1	21
		3	35
	0,1	1	37
		3	64

Встановлено, що збільшення концентрації елюенту $NaOH$ ($\geq 0,2$ моль/дм³), як і застосування $0,1$ моль/дм³ H_2SO_4 в якості десорбуючого розчину, в статичних умовах призводить з часом до часткового та навіть повного розчинення Mg_3Fe -

КШПГ, та, відповідно, до отримання аналіту в розчиненому стані, що може бути використано для подальшого більш чутливого фотометричного визначення фосфат-іонів.

6.2.6. Концентрування фосфат-іонів з природних вод

Для визначення сполук фосфору в водних об'єктах докільця застосовують спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та електрохімічні методи [294]. Найбільш широкого використання для прямого визначення фосфат-іонів набули класичні фотометричні методи, засновані на утворенні молібдофосфорної та ванадомолібдофосфорної гетерополікислот [295, 296]. Згідно [295] лінійність градувального графіка для визначення фосфат-іонів спостерігається в діапазоні $(0,01 \div 0,4)$ мг/дм³, а методика з використанням молібдофосфорної гетерополікислоти, відновленої аскорбіновою кислотою у присутності тартрату калію антимонілу, дозволяє визначати $(0,1 \div 1,0)$ мг/дм³ ортофосфат-іонів [296]. Для хемілюмінесцентного методу інтервал визначення становить $\approx (6 \div 30)$ мкг PO₄³⁻/дм³ [297].

Значне підвищення чутливості визначення фосфат-іонів фотометричними методами у водних середовищах можливе шляхом попереднього концентрування зазначених іонів на сорбційних матеріалах. Тому розробка методики концентрування фосфат-іонів матеріалами з високою сорбційною здатністю для зниження меж визначення зазначених аніонів є актуальною. Як було показано вище, ШПГ або гідроталькітоподібні матеріали мають підвищену спорідненість до вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ.

У табл. 6.8 представлені результати використання зразка Mg₃Fe-КШПГ для попереднього концентрування фосфат-іонів із природних поверхневих вод (р. Хомора, Хмельницька обл.) та підземних джерел м. Києва з наступним прямим фотометричним визначенням зазначених аніонів [107]. Склад досліджуваних водних середовищ за макрокомпонентами наведено вище в п. 2.1.1.

Таблиця 6.8 – Результати фотометричного визначення фосфат-іонів у природних водах (n = 5; P = 0,95)*

Зразок	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування	S _r **
	мг/дм ³		дм ³	
р. Хомора	-	0,15±0,003	0,05	0,02
Підземна № 1	-	0,01±0,0002	0,5	0,02
	0,02	0,03±0,0006	0,5	0,02
Підземна № 2	-	0,02±0,0023	0,5	0,09
	0,02	0,04±0,0008	0,5	0,02
Підземна № 3	-	0,16±0,0020	0,05	0,01
	0,15	0,31±0,0016	0,05	0,004

Примітка. *n – кількість паралельних визначень, P – статистична імовірність.

** S_r – відносне середньоквадратичне відхилення.

Застосовування досить доступних компонентів для отримання зразка Mg₃Fe-КШПГ – солей магнію та заліза (III), дозволяє проводити повне розчинення 0,500 г відпрацьованого сорбенту (об'єм зразка води для концентрування – 0,5 дм³) 20 см³ 0,1 моль/дм³ сірчаною кислотою. Зазначені реагенти не перешкоджають фотометричному визначенню фосфат-іонів за методикою [107].

Висока відтворюваність результатів вимірювань паралельних проб природних вод, а також результати аналізу із застосуванням методу добавок підтверджують правильність фотометричного визначення фосфат-іонів із попереднім концентруванням на запропонованому сорбенті.

Висновки до розділу 6

Досліджено вилучення фосфат-іонів карбонатними та термообробленими формами різнометальних (Zn/Al та Mg/Fe) ШПГ. Показано, що на сорбційні властивості зазначених матеріалів істотно впливає їх склад, термообробка та рН водного розчину, а ступінь очистки корелює зі значеннями рН_{ТНЗ} сорбентів:

Zn_2Al -ШПГ ($pH_{ТНЗ} = 6,8$) < Mg_2Fe -ШПГ ($pH_{ТНЗ} = 8,9$) < Zn_2Al -КШПГ ($pH_{ТНЗ} = 9,2$) < Mg_2Fe -КШПГ ($pH_{ТНЗ} = 10,7$).

Встановлено, що сорбційне вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ відбувається за рахунок декількох механізмів: електростатичної їх взаємодії із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ; комплексоутворення з протонованими ОН-групами ($Me-OH_2^+$) на поверхні матеріалів, при цьому утворюються зовнішньосферні моно- та бідентатні комплекси; поглинання в міжшаровому просторі (регідратація Zn_2Al -КШПГ і Mg_2Fe -КШПГ та відновлення їх первинної структури, а також іонного обміну для Zn_2Al -ШПГ і Mg_2Fe -ШПГ між PO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ -аніонами та міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами).

Результати дослідження впливу співвідношення $[Mg(II)]/[Fe(III)]$ у складі Mg/Fe -ШПГ на їх сорбційну здатність по відношенню до фосфат-іонів показали, що найбільш ефективними для вилучення зазначених аніонів з водних середовищ у широкому діапазоні $pH = 3,0 \div 9,0$ є кальциновані форми досліджуваних сорбентів зі співвідношенням $[Mg(II)]/[Fe(III)]$, рівним 2:1 та 3:1, граничні значення адсорбції яких складають 90,9 та 91,7 мг/г, відповідно.

Показано, що наявність у воді достатньо високих концентрацій гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іонів, характерних як для природних, так і для стічних водних середовищ, не має суттєвого впливу на сорбційне вилучення фосфат-іонів вказаними сорбентами.

З огляду на високу ефективність (максимальний ступінь очистки водних середовищ від фосфат-іонів – (99,6 – 99,8) % досягається уже при дозі кальцинованих Mg/Fe -ШПГ 2 г/дм³), екологічність та низьку вартість вихідних компонентів даних сорбційних матеріалів, їх можна рекомендувати для практичного використання при очищенні великих об'ємів вод, зокрема джерел питного водопостачання, від фосфат-іонів, а також для попереднього сорбційного концентрування вказаних аніонів з наступним їх фотометричним визначенням.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Вирішено важливе екологічне завдання – запропоновано сорбційні матеріали, які поєднують у собі доступність синтезу, високу селективність і сорбційну здатність до екотоксикантів (^{137}Cs , ^{90}Sr , U(VI) , важких токсичних металів – Cu(II) , Cd(II) , Co(II) , Ni(II) , та фосфат-іонів) та магнітні властивості, що дозволяє ефективно використовувати їх в технологіях очистки великих об'ємів водних середовищ з різними фізико-хімічними характеристиками з можливістю повної автоматизації технологічного процесу за рахунок використання магнітної сепарації.

1. Уперше запропоновано магнітний калійцинковий гексаціаноферат (II) для дезактивації радіоактивно забруднених вод від ^{137}Cs , ^{90}Sr та U(VI) : ступінь вилучення ^{137}Cs магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) становить 99,0–99,8 %, а коефіцієнти розподілу досягають значень $5 \cdot 10^3$ – $2,5 \cdot 10^6$, $\text{см}^3/\text{г}$ у широкій області рН ($2,8 \div 9,0$), максимальні величини сорбції досягаються за 30 хв. на відміну від шаруватого подвійного гідроксиду, інтеркальованого гексаціаноферат-іонами (II), для якого характерна тривала кінетика сорбції (до 140 год).
2. Уперше обґрунтовано використання магнітного калійцинкового гексаціаноферату (II), як універсального сорбенту, для комплексної очистки високомінералізованих вод від радіонуклідів та важких металів; показано, що для очистки стічних вод від U(VI) магнетит має дещо вищу ефективність ($a_s=125$ мкмоль/г) у порівнянні з магнітним калійцинковим гексаціанофератом (II) ($a_s=102$ мкмоль/г), а природні типові компоненти вод, а також фульвокислоти при концентрації до 200 мг/дм^3 практично не впливають на сорбцію U(VI) вказаними сорбентами.
3. Показано, що композиційні матеріали з іммобілізованими гексаціаноферат (II)-іонами на різних матрицях є найбільш універсальними та ефективними сорбентами для вилучення Cu(II) – при дозі 1 г/дм^3 ступінь очистки водних

розчинів від Cu(II) становить 98-99 %. Такі магнітні матеріали є досить ефективними для сорбційного вилучення з водних середовищ Co(II) , Ni(II) та Cd(II) з великих об'ємів вод з відносно низькою (але вище нормативної) їх концентрацією та можливістю повної автоматизації технологічного процесу; для Cd(II) , як і для U(VI) , теж більш висока ефективність сорбції досягається при використанні магнетиту.

4. Запропоновано карбонатні та особливо високоефективні термооброблені форми Mg/Fe шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) зі співвідношеннями $[\text{Mg(II)}]/[\text{Fe(III)}]$, рівними 2:1 та 3:1, для очистки водних середовищ від фосфат-іонів: максимальний ступінь їх вилучення – 99,6 – 99,8 %, досягається уже при дозі кальцинованих форм Mg/Fe -ШПГ 2 г/дм³. Такі сорбенти є ще й високоселективними: гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іони, характерні як для природних, так і для стічних водних середовищ, практично не впливають на сорбційне вилучення фосфат-іонів.
5. Показано, що на сорбційні властивості карбонатних і термооброблених форм різнометальних (Zn/Al та Mg/Fe) ШПГ істотно впливають їх склад, термообробка та рН водного розчину, а ступінь очистки корелює зі значеннями $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ сорбентів: Zn_2Al -ШПГ (6,8) < Mg_2Fe -ШПГ (8,9) < Zn_2Al -КШПГ (9,2) < Mg_2Fe -КШПГ (10,7).
6. Встановлено, що сорбційне вилучення фосфат-аніонів з водних середовищ ШПГ відбувається за рахунок їх електростатичної взаємодії із зовнішньою позитивно зарядженою поверхнею октаедричних шарів ШПГ, комплексоутворення з протонованими OH -групами (Me-OH_2^+) на поверхні матеріалів, при цьому утворюються зовнішньосферні моно- та бідентатні комплекси, а також поглинання фосфат-іонів в міжшаровий простір при регідратації Zn_2Al -КШПГ і Mg_2Fe -КШПГ та відновленні їх первинної структури – прояв «ефекту структурної пам'яті»); для Zn_2Al -ШПГ і Mg_2Fe -ШПГ характерний іонний обмін між HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- -аніонами та міжшаровими CO_3^{2-} -аніонами).

7. Зроблена оцінка якості поверхневих вод р. Південний Буг у місцях потужних питних водозаборів та підземних вод Вінницької області, як джерел централізованого питного водопостачання. Показано, що особливої уваги при водопідготовці вказаних джерел потребують деякі не тільки загальносанітарні показники, біогенні, в т.ч. фосфат-іони, а й токсикологічні, в т.ч. важкі метали. На основі проведених досліджень можна визначати перспективні напрямки вдосконалення технологічних прийомів для поліпшення якості питної води при виникненні аварійних ситуацій, значному антропогенному навантаженні на джерела питного водопостачання із застосуванням розроблених нами сорбційних методів очистки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Водні ресурси на рубежі ХХІ ст.: проблеми раціонального використання та відтворення / За ред. проф. М.А. Хвесика. – К.: РВПС України, НАН України, 2005. – 564 с.
2. Вдовенко О.П. Основи гідроекології. Кам'янець-Подільський: ПП «Медобори-2006», 2009. – 192 с.
3. Siegel F.R. Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. – Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2002. – 218 p.
4. Власов В. Глобальні водні ресурси та їх використання/ В. Власов, Д. Власов // Вісн. НАН України. – 2011. – № 10. – С. 18–28.
5. Глобальная ежегодная оценка состояния санитарии и водоснабжения в рамках Механизма ООН по водным ресурсам (ГЛААС), 2010 год: Целевое использование ресурсов для достижения прогресса: Вода, санитария и гигиена [Електронний ресурс] / Офіційний сайт Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) // Режим доступу: http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/9789241599351/ru/index.html
6. Стратегія національної безпеки України «Україна у світі, що змінюється» / Указ Президента України від 12.02.2007 р. № 105 (з поправками від 08.06.2012 р. № 389/2012) // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.rnbo.gov.ua/documents/303.html>
7. Левковська Л.В. Особливості водозабезпечення аграрного сектору України в контексті продовольчої безпеки та енергоефективності/Л.В. Левковська, А.М. Сундук, Т.І. Добрянська // Збалансоване природокористування. – 2013. – № 2–3. – С. 27–33.
8. Гончарук В.В. Наука о воде. – К.: НВП «Наукова думка» НАН України», 2010. – 512 с.
9. Бережнов С.П. Питна вода як фактор національної безпеки // Вода і водоочисні технології. – 2006 – №3 (19). – С. 5-11.

10. Яцик А.В., Грищенко Ю.М., Волкова Л.А., Пашенюк І.А. Водні ресурси: використання, охорона, відтворення, управління: Підручник для студентів вищих навч. Закладів. К.: Генеза, 2007. – 360 с.
11. Водна Стратегія України на період до 2025 року (наукові основи) / за науковою редакцією М.І. Ромащенко, М.А. Хвесика, Ю.О. Михайлова – К.: Інститут водних проблем і меліорації НААН, 2015. – 46 с.
12. Сокол Л.М. Аналіз водокористування в Україні на відповідність сталим підходам/ Л.М. Сокол, В.В. Підліснюк // Екологічна безпека. – 2009. – № 3. – С. 49–55.
13. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наукова думка, 2005. – 400 с.
14. Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Вінницькій області (2016 р.) // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://menr.gov.ua/files/docs/Reg.report/%D0%92%D1%96%D0%BD%D0%BD%D0%B8%D1%86%D1%8C%D0%BA%D0%B0_%D0%94%D0%BE%D0%BF_2016.pdf
15. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. К.: Ніка-Центр, 2011. – 264 с.
16. Яцик А.В., Шевчук В.Я. Енциклопедія водного господарства, природокористування, природовідтворення і сталого розвитку. К.: Генеза, 2006. – С. 118–121.
17. Яцик А.В. Екологічна ситуація в Україні і шляхи її поліпшення // Вісті акад. інж. наук України. – 2003. – № 2. – С. 3–6.
18. Директива 2000/60/ЄС Європейського Парламенту і Ради «Про встановлення рамок діяльності Співтовариства в галузі водної політики» від 23 жовтня 2000 року // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/994_962.
19. Розпорядження Кабінету міністрів України від 21 червня 2017 р. № 503-р «Про внесення змін до розпорядження Кабінету Міністрів України від 17

- вересня 2014 р. № 847» // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/503-2017-%D1%80>.
20. Закон України «Про питну воду, питне водопостачання та водовідведення» // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/2918-14>.
 21. Закон України «Про Загальнодержавну цільову програму «Питна вода України» на 2011–2020 роки» // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/2455-15>
 22. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 36 с.
 23. WHO. Guidelines for drinking water quality. Recommendations. World Health Organization. Geneva, Switzerland, 2004. – 515 p.
 24. Кузьменко М.І. Радіонуклідна аномалія / М.І. Кузьменко. – К.: Видавничий дім «Академперіодика», 2013. – 394 с.
 25. Горев Л.М. Радіоактивність природних вод / Л.М. Горев, В.І. Пелешенко, В.К. Хільчевський. – К.: Вища школа, 1993. – 174 с.
 26. Бахур А.Е. Радиоактивность природных вод: от теории к практике / А.Е. Бахур, В.И. Малышев, Л.И. Мануйлова // Аппаратура и новости радиационных измерений. – 1997. – № 4. – С. 54–59.
 27. Bolívar J.P. Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex/ J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, M.García-León // Science of the Total Environment. – 1995. – Vol.173/174. – P.125–136.
 28. Bhat S.G. Isotopes of uranium and radium in Indian rivers/ S.G. Bhat, S. Krishnaswami// Proceedings of the Indian Academy of Sciences. – 1969. – Vol. 70. – P. 1– 17.
 29. Bolívar J.P. Radioecological study of an estuarine system located in the south of Spain/ J.P. Bolívar, R.García-Tenorio, F. Vaca // Water Res. – 2000. – Vol. 11, N 11. – P. 2941–2950.

30. Sarin M.M. Chemistry of uranium, thorium, and radium isotopes in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal/ M.M. Sarin, S.Krishnaswami, B.L. Ksomayajulu, W.S. Moore // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1990. – Vol. 54, N 5. – P. 1387–1396.
31. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусков – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
32. Старик И.Е. Основы радиохимии / И.Е. Старик. – Л.: Наука, 1969. – 647 с.
33. Носов А.В. Моделирование миграции в поверхностных водах / А.В. Носов, А.Л. Крылов, В.П. Киселев, С.В. Казаков. – М.: Наука, 2010. – 253 с.
34. Вдовенко В.М. Химия урана и трансураниевых элементов / В.М. Вдовенко. – М.: Издательство академии наук СССР, 1960. – 700 с.
35. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справ. изд. / В.А. Баженов, Л.А. Булдаков, И.Я. Василенко и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
36. Логановський К.Н. Нейротоксичність урану та трансураниевих елементів / К.Н. Логановський, С.Ю. Нечаєв, І.В. Перчук // *Укр. мед. часопис.* – 2007. – Т. 2, № 64. – С. 135–143.
37. Skwarzec B. The radionuclides ^{234}U , ^{238}U and ^{210}Po in drinking water in Gdansk agglomeration (Poland) / B. Skwarzec, D.I Struminska, A. Borylo // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2001. – Vol. 250, N 2. – P. 315–318.
38. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
39. Полуэктов Н.С., Мищенко В.Т., Кононенко Л.И., Бельтюкова С.В. Аналитическая химия стронция. – М.: Наука, 1978. – 223 с.
40. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
41. Собонович Э.В., Бондаренко Г.Н., Ольховик Ю.А. Радиохимия в зоне влияния ЧАЭС. – К.: Наукова думка, 1992. – 148 с.
42. Савенко А.В. Сорбционная иммобилизация растворенного стронция глинистыми грунтами/ Савенко А.В., Сергеев В.И.// *Геоэкол. инж. Геол. Гидрогеол. Геокриол.* –2002. – №3. –С.222-226.

43. Гончарук В. Роль хімічних форм радіонуклідів у прогнозуванні їхньої поведінки в довкіллі/ В. Гончарук, Г. Пшинко // Вісн. НАН України. – 2011. – № 10. – С. 3–17.
44. Steinhauser G. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts / G. Steinhauser, A. Brandl, Th. E. Johnson // Science of the Total Environment. – 2014. – Vol. 470-471. –P. 800-817.
45. Chernobyl disaster and groundwater / Ed. by V.M. Shestopalov. – Lisse: A.A. Balkema Publisher, 2002. – 289 p.
46. Джепо С.П. Радиационный мониторинг подземных вод / С.П. Джепо, А.С. Скальский, Д.А. Бугай. – В кн.: Радиоэкология водных объектов зоны влияния аварии на Чернобыльской АЭС. – Т. 1. Мониторинг радиоактивного загрязнения природных вод Украины. – К.: Чернобыльинтеринформ, 1997. – С. 152-214.
47. Марініч О.В. Вплив геолого-геохімічних умов хвостосховищ уранопереробної промисловості на міграційну здатність радіонуклідів ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po : Автореф. дис... канд. геол. наук: 21.06.01 / О.В. Марініч. – К., 2015. – 20 с.
48. Iwatsuki T. Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono uranium minearea, Gifu Prefecture, Japan-groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals/ T. Iwatsuki, H.Yoshida // Geochem. J. – 1999. –Vol. 33. – P. 19–32.
49. Abdelouas A. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site/ A.Abdelouas, W.Lutze, E. Nuttall // J. Contam. Hydrol. – 1998. – Vol.34. – P. 343–361.
50. Pomies C. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ dating of uranium migration in carbonate fractures from the Palmottu uranium ore (southern Finland)/ C.Pomies, B.Hamelin, J.Lancelot, R. Blomqvist // Appl. Geochem. – 2004. – Vol. 19. – P. 273–288.
51. Gómez P. Modeling of geochemical processes related to uranium mobilization in the groundwater of a uranium mine/ P. Gómez, A. Garralón, B. Buil [et al.]// Science Total Environ– 2006. –Vol. 366. – P. 295–309.

52. Eary L.E. Geochemical controls on groundwater composition at the Cripple Creek Mining, Cripple Creek, Colorado/ L.E. Eary, D.D. Runnells, K.J. Esposito // *Appl. Geochem.* – 2003. – Vol. 18. – P. 1–24.
53. Heikkinen P.M. Groundwater and surface water contamination in the area of the Hitura nickel mine, western Finland/ P.M.Heikkinen, K.Korka-Niemi, M. Lahti, V.P. Salonen // *Environ. Geol.* – 2002. –Vol. 42. – P. 313–329.
54. Cánovas C.R. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents /C.R.Cánovas, M.Olías, J.M.Nieto [et al.] // *Science Total Environ.* – 2007. – Vol. 373. – P. 363–382.
55. Аналитическая химия урана / Под ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – М.: Издательство академии наук СССР, 1962. – 433 с.
56. Коваленко Г.Д. Основы радиационной экологии / Г.Д. Коваленко, В.С. Волошин – Мариуполь.: Рената, 2009. – 298 с.
57. Gupta C.K., Singh H. Uranium Resource Processing: Secondary Resources. – Berlin: Springer-Verlag, 2003. – 522 p.
58. Keith L.S. Chapter 45 – Uranium / L.S. Keith, O.M. Faroon, B.A. Fowler // *Handbook on the Toxicology of Metals.* – 2007. – P. 881–903.
59. Давыдов, Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. / Ю.П. Давыдов. – Минск: Наука и техника, 1978. – 224 с.
60. Корнилович Б.Ю. Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии / Б.Ю. Корнилович // *Укр.хим. журн.* – 2006. – Т. 72, №5. – С.3–10.
61. Brown P.L. The hydrolysis of uranium (VI) / P.L. Brown // *Radiochim. Acta.* – 2002. – Vol. 90, N 9–11. – P. 589.
62. Grenthe I. Chemical thermodynamics of uranium. / I. Grenthe. – Paris: OECD publications, 2003. – 715 p.
63. Bernhard G. Speciation of uranium in environmental relevant compartments II // *Landbauforschung Volkenrode.* – 2005. – V. 55. – P. 139–148.

64. Read D. The migration of uranium through Clashach Sandstone: the role of low molecular weight organics in enhancing radionuclide transport / D. Read, D. Ross, R.J. Sims // *J. of Contaminant Hydrology*. – 1998. – Vol.35, N 1–3. – P. 235–248.
65. Carbonate Leaching of Uranium from Contaminated Soils / C.F.V. Mason, W.R.J.R. Turney, B.M. Thomson, M. Lu [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31, N 10. – P. 2707–2711.
66. Боголєпов А.А. Вилучення U(VI) та Co(II) з використанням ПЕІ та ЕДТА з об'єктів навколишнього середовища: дис. ... канд. хім. наук: 21.06.01 / Боголєпов Андрій Анатолійович. – К.:, 2007. – 226 с.
67. Kohler M. Experimental investigation and modeling of uranium (VI) transport under variable chemical conditions / M. Kohler, G.P. Curtis, D.B. Kent, J.A. Davis // *Water Resour. Res.* – 1996. – Vol. 32, N 12. – P. 3539–3551.
68. Kobets S.A. Uranium (VI) in natural waters: Study of occurrence forms / S.A. Kobets, G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – Vol. 34, № 6. – P.277–283.
69. Langmuir D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1978. – Vol. 42. – P.547–569.
70. Missana T. Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: experimental study and surface complexation modelling/ T.Missana, M. García-Gutiérrez, V. Fernández// *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2003. – Vol. 67, N 14. – P. 2543–2550.
71. Andersson P.S. The importance of colloids for the behaviour of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary / P.S. Andersson, D. Porcelli, Ö. Gustafsson, G. Ingri [et al.] // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 2001. – Vol. 65, N 1. – P. 13–25.
72. Sherman D.M. Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH)/D.M. Sherman, C.L.Peacock, C.G.Hubbard // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – Vol. 72. – N2. – P. 298–310.

73. Кобець С.О. Вплив природної модифікації глинистих компонентів ґрунтів на сорбційно-десорбційну поведінку U(VI) та Ce(III) у довкіллі: Автореф. дис... канд. хім. наук: 21.06.01 / С.О. Кобець. – К., 2010. – 22 с.
74. Artinger R. Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns / R. Artinger, T. Rabung, J.I. Kim [et al.] // *J. of Contaminant Hydrology*. – 2002. – Vol. 58, N 1–2. – P. 1–12.
75. Pshinko G.N. Impact of humic matter on sorption of radionuclides by montmorillonite // *J. Water Chem. and Technol.* – 2009. – Vol. 31, N 3. – P.163–171.
76. Choppin G.R. Humics and Radionuclide Migration / G.R. Choppin // *Radiochim. Acta*. – 1988. – Vol. 44/45. – P. 23–28.
77. Jackson B.P. Characterization of colloidal and humic-bound Ni and U in the “dissolved” fraction of contaminated sediment extracts /B.P. Jackson, J.F. Ranville, P.M. Bertsch, A.G.Sowder // *Env. Sci. & Technol.* – 2005. – Vol. 39, N 8. – P. 2478–2485.
78. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Издательство «Наука», 1965. – 260 с.
79. Сеницын В.И. Радиоактивный кобальт ^{60}Co / Сеницын В.И. – М.: Атомиздат, 1967.–111 с.
80. Granados F. ^{60}Co aqueous speciation and pH effect on the adsorption behavior on inorganic materials / F. Granados, V. Bertin, S. Bulbulian, M. Solache-Rios // *Appl. Radiat. Isot.* – 2006. – Vol. 64. – P. 291–297.
81. Olguín M.T. ^{60}Co removal from aqueous solutions using charcoal/ M.T.Olguín, Solache-Ríos, M. Longoria, G.C.S. Bulbulian// *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. – Vol. 238 (1–2). – P. 199–201.
82. Till J.E., Grogan H.A. Radiological Risk Assessment and Environmental Analysis. – New York: Oxford University press, 2008. – 702 p.

83. Маляренко В.В. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде // Маляренко В.В. Химия и технология воды. – 1994. –Т. 16, № 6. – С.592-606.
84. Варшал Г.М. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах/ Г.М. Варшал, Т.К.Велюханова, И.Я. Кощеева [и др.] // Ж.аналит.химии. – 1983. – Т. 38, №9. – С.1590-1600.
85. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Павлоцкая Ф.И. М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.
86. Трансурановые элементы в окружающей среде; под ред. Хенсона У. С. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 344 с.
87. Серeda Г.А. Стронций в пресных водоемах / Серeda Г.А., Бобовникова Ц.И. // Гидрохим.материалы. –1965. – Т.39. – С.85–89.
88. Кузьменко М.І. Радіонукліди у водних екосистемах України. Вплив радіонуклідного забруднення на гідробіоти зони відчуження / М.І. Кузьменко, В.Д. Романенко, В.В. Деревець та ін. – К.: Чорнобильінтерінформ, 2001. – 318 с.
89. Кузьменко М.І. Техногенні радіонукліди у прісноводних екосистемах / М.І. Кузьменко, Д.І. Гудков, С.І. Кіреєв та ін. – К.: Наукова думка, 2010. – 262 с.
90. Пшинко Г.М. Наукові засади прогнозування поведінки радіонуклідів в довкіллі та дезактивації об'єктів природного середовища: Дис... докт. хім. наук: 21.06.01 / Пшинко Галина Миколаївна. – К., 2010. – 312 с.
91. Gaetke L.M. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients / L.M. Gaetke, C.K. Chow // Toxicology. – 2003. – Vol. 189, N 1–2. – P. 147–163.
92. Barceloux D.G. Cobalt // J. Toxicol. Clin. Toxicol. – 1999. – Vol.37, N 2. – P. 201–206.
93. Costa M. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis/ M.Costa, K.Salnikow, S.Cosentino [et al.] // Environ. Health Perspect. – 1994. – Vol.102, N 3. – P. 127–130.
94. Nordberg G.F. Cadmium and health in the 21st century-historical remarks and trends for the future // Biometals. – 2004 – Vol.17, N 5. – P. 485–489.

95. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах /П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. –Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 269 с.
96. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка их влияния / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
97. Debelius B. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae/ B.Debelius, J.M.Forja, Á.D.Valls, L.M. Lubián // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2009. – Vol.72, N5. – P. 1503–1513.
98. Яцик Б.П. Вилучення урану (VI) та важких металів з водних середовищ сорбційними та баромембранними методами: Дис... канд. хім. наук: 21.06.01 / Яцик Богдан Петрович. – К., 2017. – 162 с.
99. Линник Р.П. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах/ Р.П. Линник, О.А. Запорожец // *Экологическая химия*. – 2003. – № 12(2) . – С. 79–92.
100. Линник П.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра)/ П.Н.Линник, Т.А.Васильчук // *Гидробиол. журнал*. – 2001. – Т.37, № 5. – С. 98–112.
101. Das J. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions/ J.Das, B.S.Patra, N.Baliarsingh, K.M. Parida // *Appl. Clay Sci*. – 2006. – Vol.32. – P. 252–260.
102. Anderson D.M. Harmful Algal Blooms and Eutrophication Nutrient Sources, Composition, and Consequences/ D.M. Anderson, P.M. Glibert, J.M. Burkholder // *Estuaries*. – 2002. – Vol. 25, N 4b. – P. 704–726.
103. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy // *Official Journal of the European Communities*. – 2000. – L 327. – P. 1–72.
104. Technical Report. Guidance document on eutrophication assessment. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2009. – 137 p.

105. Council Directive of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/EEC) // Official Journal of the European Communities. – 1991. – L 135. – P. 40–52.
106. Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С., Ананьевская М.П., Замараев В.П. Аналитическая химия фосфора. – М.: Издательство «Наука», 1974. – 220 с.
107. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наукова думка, 2007. – 456 с.
108. Program Medusa (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms / I. Puigdomenech, A. Zagorodni, M. Wang, M. Muhummed // Royal Institute of Technology, Inorganic and Materials Chemistry, Sweden, 1999.(en linea). <http://www.kemi.kth.se/medusa> Acceso: octubre 11 de (2007).
109. Kotabe H. Present situation and future of phosphate resources // Gypsum Lime. – 1987. – Vol. 210. – P. 307–316.
110. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. - К.: Вища шк., 1986. – 352 с.
111. Кульский Л.А. Теоретическое обоснование технологии очистки воды / Л.А. Кульский – К.: Наукова думка, 1968. – 127 с.
112. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязненных вод / А.А. Хоникевич – М.: Атомиздат. – 1974. – 312 с.
113. Милютин В.В. Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности: Автореф. дисс... докт. хим. наук: 02.00.14 / В.В. Милютин. – М., 2008. – 50 с.
114. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 183 с.
115. Rabiul Awual Md. Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents/ Md. Rabiul Awual, Shinichi Suzuki, Tomitsugu Taguchi, Hideaki Shiwaku [et al.] // Chem. Engineering J. – 2014. – Vol. 242, N15. – P. 127-135.

116. Zhang C. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption–microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate/ C. Zhang, P. Gu, J. Zhao [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol.167. P. 1057–1062.
117. Dyer A. Ion-exchange of caesium and strontium on a titanosilicate analogue of the mineral pharmacosiderite/ A. Dyer, M. Pillinger, S. Amin // *J. Mater. Chem.* – 1999. – N 9. – P. 2481–2487.
118. Abdel Rahman R.O. Liquid radioactive wastes treatment: a review/ R.O. Abdel Rahman, H.A. Ibrahim, Y.-T. Hung // *Water*. – 2011. – N3. – P. 551–565.
119. Rana D. Radioactive decontamination of water by membrane processes – A review / D. Rana, T. Matsuura, M.A. Kassim, A.F. Ismail // *Desalination*. – 2013. – Vol. 321. – P. 77–92.
120. Fu F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review/ F. Fu, Q.Wang // *J. Environ. Manag.* – 2011. – Vol. 92. – P. 407–418.
121. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1971. – 383 с.
122. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук. думка, 1981.
123. Huang G. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II)/ G.Huang, D.Wang, S.Ma et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 445. – P. 294–302.
124. Hashim M.A. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater/M.A. Hashim, S.Mukhopadhyay, J.N. Sahu, B.Sengupta // *J. Environ. Manag.* – 2011. – Vol. 92. – P. 2355–2388.
125. Clearfield A. Inorganic ion exchangers: A technology ripe for development // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 34, N 8. – P. 2865–2872.
126. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2011. – N 4. – P. 361–377.
127. Balakina M.N. Wastewater purification of biogenic elements/ M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, Yu.S. Bilyk [et al.] // *J. Water Chem. Technol.* – 2013. – Vol. 35, N 5. – P. 215–221.

128. Mino T. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process/ T.Mino, M.C.M. van Loosdrecht, J.J.Heijnen // *Water Res.* – 2002. – Vol. 32. – P. 3193–3207.
129. Aguilar M.I. Nutrient removal and sludge production in the coagulation–floculation process/ M.I. Aguilar, J.Saez, M.Llorens [et al.] // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36. – P. 2910–2919.
130. Gao M. A Review: Adsorption Materials for the Removal and Recovery of Uranium from Aqueous Solutions/ M. Gao, G.Zhu, C. Gao // *Energy Environ. Focus.*– 2014. – Vol. 3. – P. 219–226.
131. Мясоедова Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // *Российский химический журнал.* – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55–62.
132. Пшинко Г.М. Сорбційні матеріали для очищення водних середовищ від урану (VI) / Г.М. Пшинко, Л.М.Пузирна, Б.П. Яцик // *Ядерна енергетика та докiлля.* – 2016. – № 1 (7). – С. 65 – 71.
133. Veselý V. Synthetic inorganic ion exchangers-I. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals/ V.Veselý, V. Pekárek // *Talanta.* – 1972. – Vol.19. – P. 219–262.
134. Ковальчук И.А. Очистка природных и сточных вод от соединений урана (VI) и тория (IV): дис. ... канд. хим. наук: 21.06.01 / Ковальчук Ирина Андреевна. – К.:, 2001. – 134 с.
135. Camacho L.M. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration / L.M. Camacho, S. Deng, R.R. Parra // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 175. – P. 393–398.
136. Aytas S. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite / S. Aytas, M. Yurtlu, R. Donat // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 172. – P. 667–674.
137. Тобiлко В.Ю. Розробка сорбційних технологiй захисту вод вiд забруднення важкими металами та радiонуклiдами: дис ... канд. тех. наук: 21.06.01 / Тобiлко Вiкторiя Юрiївна. – К.:, 2016. – 184 с.

138. Пилипенко І.В. Синтез і сорбційні властивості мікро/мезопоруватих систем на основі пілар-монтморилоніту: дис ... канд. хім. наук: 02.00.04 / Пилипенко Ігор Володимирович. – К.:, 2016. – 147 с.
139. Wu J. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral/ J. Wu, B. Li, J. Liao [et al.] // J. Environ.Radioact. – 2009. – Vol.100. – P. 914–920.
140. Yavuz Ö. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite / Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel // Water Res. – 2003. – Vol. 37, N 4. – P. 948–952.
141. Bhattacharyya K.G. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation/ K.G.Bhattacharyya, S.S.Gupta // Journal of Colloid and Interface Sci. –2007. – Vol. 310. – P.411–424.
142. Echeverría J.C. Retention mechanism of Cd on illite/ J.C.Echeverría, E.Churio, J.J. Garrido // Clay Clay Miner. – 2002. – Vol.50. – P. 614–623.
143. Donat R. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions/ R.Donat, A.Akdogan, E.Erdem, H. Cetisli // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 286. – P. 43–52.
144. Potgieter J.H. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay/ J.H.Potgieter, S.S.Potgieter-Vermaak, P.D.Kalibantonga // Miner. Eng. – 2006. – Vol. 19. – P. 463–470.
145. Назаренко О.Б. Применение Бадинского цеолита для удаления фосфатов из сточных вод/ О.Б.Назаренко, Р.Ф. Зарубина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 11–14.
146. Tel H. Preparation of ZrO₂ and ZrO₂-TiO₂ microspheres by the sol-gel method and an experimental design approach to their strontium adsorption behaviours/ H.Tel, Y.Altaş, M. Eral [et al.] // Chem. Eng. J. – 2010. – Vol.161. – P. 151–160.
147. Pendelyuk O.I. Amorphous MnO₂-TiO₂ Composites as Sorbents for Sr²⁺ and UO₂²⁺/ O.I.Pendelyuk, T.V.Lisnycha, V.V.Strelko, S.A. Kirillov // Adsorption. – 2005. – Vol. 11. – P. 799–804.

148. Кузнецов В.А. Исследование сорбционных свойств гидроксидов железа, марганца, титана, алюминия и кремния по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs / В.А. Кузнецов, В.А. Генералова // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 2. – С. 154–157.
149. Wazne M. Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nanocrystalline titanium dioxide / M. Wazne, X. Meng, G.P. Korfiatis, C. Christodoulatos // J. Hazard. Mater. – 2006. – Vol. 136(1). – P. 47 – 52.
150. Valsala T.P. Separation of strontium from low level radioactive waste solutions using hydrous manganese dioxide composite materials / Valsala T.P., A. Joseph, N.L. Sonar, M.S. Sonavane, J.G. Shah, K. Raj, V. Venugopal // J. of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 404, N 2. – P. 138–143.
151. Zhang L. Strontium(II) adsorption on Sb(III)/Sb₂O₅ / L. Zhang, J. Wei, X. Zhao, F. Li, F. Jiang, M. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 267. – P. 245–252.
152. Catts J.G. Adsorption of Cu, Pb and Zn by $\delta\text{-MnO}_2$: applicability of site binding surface complexation model/ J.G.Catts, D. Langmuir// Appl. Geochem. – 1986. – Vol.1. – P. 255– 264.
153. Li G. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxides/ G.Li, S.Gao, G.Zhang, X.Zhang // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 235. – P. 124–131.
154. Tanada S. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide/ S.Tanada, M.Kabayama, N.Kawasaki [et al.]. //J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 257. – P. 135–140.
155. Chitrakar R. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide/ R.Chitrakar, S.Tezuka, A.Sonoda [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – P. 297. – P.426–433.
156. Duff M.C. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals / M.C. Duff, J.U. Coughlin, D.B. Hunter // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2002. – Vol. 66. – P. 3533 – 3547.
157. Кеймиров М.А. Очистка вод от соединений U(VI) с применением магний-железных слоистых двойных гидроксидов / М.А. Кеймиров, Л.Н. Пузырная,

- Г.Н. Пшинко [и др.] // Ядерна енергетика та довілля. – 2016. – № 1 (7). – С. 59 – 64.
158. Cavani F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties, and applications/ F.Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari // Catal. Today. – 1991. – Vol.11. – P. 173–301.
159. Handbook of Layered Materials / Edited by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004. – 650 p.
160. Бутенко Э.О. Структура природных и синтетических анионных глин и их сорбционная способность/ Э.О.Бутенко, В.С.Кравченко, С.А. Громилов [и др.] // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2009. – № 19. – С. 301 – 306.
161. Кулюхин С.А. Сорбция U(VI) на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.В. Гредина, Л.В. Мизина // Радиохимия. – 2010. – Т. 52, № 6. – С. 553–560.
162. Кулюхин С.А. Влияние комплексообразующих лигандов на сорбцию U(VI), ^{90}Sr и ^{90}Y из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.А. Румер [и др.] // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 427–431.
163. Кулюхин С.А. Сорбция ^{60}Co на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.А. Румер, И.В. Гредина // Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 232–236.
164. Ma S. Efficient uranium capture by polysulfide/layered double hydroxide composites / S. Ma, L. Huang, L. Ma [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137, N 10. – P. 3670– 3677.
165. Sun M. High uptake of Cu^{2+} , Zn^{2+} or Ni^{2+} on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures/ M.Sun, Y.Xiao, L.Zhang [et al.] // Chem. Engin. J. – 2015. – Vol. 272. – P. 17–27.
166. Randarevich L.S. Synthesis, anion-exchange properties, and hydrolytic stability of Mg-Fe(III) layered double hydroxides/ L.S. Randarevich, I.Z.Zhuravlev, V.V.Strelko [et al.] // J. Water Chem. Technol. – 2009. – Vol. 31, N 2. – P. 110–114.

167. Yang K. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms/ K.Yang, L.Yan, Y. Yang[et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2014. – Vol. 124. –P. 36–42.
168. Li R. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios/ R.Li, J.J.Wang, B. Zhou [et al.] // *Sci Total Environ.* – 2016.– Vol.559. – P. 121–129.
169. Milagres J.L. Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions/ J.L.Milagres, C.R.Bellato, R.S.Vieira, S.O.Ferreira, C.Reis // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 5, N 6. – P. 5469–5480.
170. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.
171. Nilchi A. Exchange properties of cyanide complex. Part I. Ion exchange of cesium on ferrocyanides/ A.Nilchi, B.Malek, M.Ghanadi, A. Khanchi // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2002. – Vol. 258, № 3. – P. 457–462.
172. Han F. Adsorption kinetics end equilibrium modeling of cesium on copper ferrocyanide/ F.Han, G.H.Zhang, P.Gu // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2013. –Vol. 295. – P. 369–377.
173. Zhang C. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption–microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate/ C.Zhang, P.Gu, J.Zhao, Z D.hang, Y.Deng // *J. Hazard. Mater.* – 2009. –Vol. 167. – P. 1057–1062.
174. Haas P.A. A Review of Information on Ferrocyanide Solids for Removal of Cesium from Solutions // *Sep. Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 28 (17-18). – P. 2479-2506.
175. Vlasselaer S. Caesium ion exchange equilibrium on potassium-zinc-hexacyanoferrate(II) $K_2Zn_3(Fe(CN)_6)_2$ / S. Vlasselaer, W. D'Olieslager, M. D'Hont // *J. inorg, nucl. Chem.* –1976. –Vol. 38, N 2. P. 327–330.
176. Pekárek V. Synthetic inorganic ion exchangers-II. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers/ V.Pekárek, V. Veselý // *Talanta.* – 1972. –Vol. 19, N 11. – P. 1245–1283.

177. Bing Li. Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide/ Li Bing, Liao Jiali, Wu Jiaojiao [et al.] // Nuclear Science and Techniques. – 2008. – Vol. 19, N 2. – P. 88–92.
178. Kulyukhin S.A. Removal of ^{60}Co and ^{137}Cs from Simulated NPP Bottom Residues on the Solid Phase of K^+ , Ni^{2+} , and Fe^{3+} Ferrocyanides/ S.A.Kulyukhin, N.A. Konovalova, M.P.Gorbacheva, I.A. Rumer // Radiochemistry. – 2014. – Vol. 56, N 4. P. 404–409.
179. Иванец А.И. Извлечение ионов цезия из водных растворов композиционными сорбентами на основе трепела и ферроцианидов меди(II) и никеля(II)/ А.И.Иванец, И.Л.Шашкова, Н.В.Дроздова [и др.] // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 5. – С.446–449.
180. Hitoshi Mimura. Separation of Cesium and Strontium by Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)-Loaded Zeolite A/ Mimura Hitoshi, Kimura Masanori, Akiba Kenichi, Onodera Yoshio // J. of Nuclear Sci. and Technology. –1999. – Vol. 36, N 3. – P. 307-310.
181. Kulyukhin S.A. Sorption of ^{137}Cs from aqueous solutions onto layered double hydroxides containing the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ion in the interlayer space/ S.A. Kulyukhin, E.P. Krasavina, I.A. Rumer// Radiochemistry. – 2015. – Vol.57, N 1. – P.69–72.
182. Pshinko G.N. Layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions, as a sorbent for removing cesium radionuclides from aqueous solutions/ G.N.Pshinko, L.N.Puzyrnaya, S.A. Kobets [et al.] // Radiochemistry. – 2015. – Vol. 57, N 3. – P. 259–265.
183. Семенищев В.С. Ферроцианидные сорбенты на основе гидратированного диоксида титана для концентрирования радионуклидов и переработки жидких радиоактивных отходов: Автореф. дис... канд. хим. наук: 05.17.02 / В.С. Семенищев – Екатеринбург, 2013. – 24 с.
184. Пшинко Г.Н. Извлечение U(VI) из водных сред слоистым двойным гидроксидом Zn и Al, интеркалированным гексацианоферрат(II)-ионами / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, Б.П. Яцик, А.А. Косоруков // Радиохимия. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 526–530.

185. Пузырная Л.Н. Удаление Cu(II), Co(II) и Pb(II) из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным гексацианоферрат(II)-ионами/ Пузырная Л.Н., Яцик Б.П., Пшинко Г.Н. [и др.] // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 366–377.
186. Пшинко Г.Н. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионами/ Г.Н.Пшинко, Л.Н.Пузырная, Б.П.Яцик [и др.] // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 100 – 106.
187. Yang H.-M. Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water/ H.-M.Yang, S.-C.Jang, S. B.Hong [et al.] // J. Alloys Compd. – 2016. – Vol. 657. – P. 387–393.
188. Zhang H. Sorption behavior of cesium from aqueous solution on magnetic hexacyanoferrate materials/ H.Zhang, X. Zhao, J.Weil, F.Li // Nucl. Eng. Des. – 2014. – Vol.275. – P. 322–328.
189. Zhang H. Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate/ H. Zhang, X.Zhao, J.Weil, F. Li // Chem. Eng. J. – 2015. – Vol. 275. – P. 262–270.
190. Ambashta R.D. Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes/ R.D.Ambashta, P.K.Wattal, S.Singh, D.Bahadur // J. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 267. – P. 335–340.
191. Туранская С.П. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов / С.П. Туранская, А.Н. Каминский, Н.В. Кусяк, В.В. Туров, П.П. Горбик // Поверхность. – 2012. – № 4(19). – С. 266–292.
192. Fan F.L. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite particles / F.L. Fan, Z. Qin, J. Bai [et al.] // J. Environ. Radioactiv. – 2012. – Vol. 106. – P. 40–46.
193. Yamashita H. Extraction of uranium from seawater using magnetic sorbents / H. Yamashita, K. Fujita, F. Nakajima [et al.] // Sep. Sci. Technol. – 1981. – Vol.16 (9) – P. 987–998.

194. Никашина В.А. Модифицированные природные цеолиты как многофункциональные ионообменники для решения экологических задач / В.А. Никашина, Э.М. Кац, И.Б. Серова, П.А. Гембицкий // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т. 4, № 5. – С. 579–591.
195. Faghihian H. Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Iravani // Comptes Rendus Chimie. – 2014. – Vol. 17, N 2. – P. 108–117.
196. Zhang X. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by magnetic Mg–Al layered double hydroxide intercalated with citrate: Kinetic and thermodynamic investigation/ X.Zhang, L.Ji, J.Wang [et al.] // Colloids and Surfaces A. – 2012. – Vol. 414. – P.220–227.
197. Nishimura K. Removal of radioactive heavy metal ions from solution by superconducting high-gradient magnetic separation with schwetmannite and zirconium-ferrite adsorbents / K. Nishimura, O. Miura, D. Ito, Y. Tsunasima, Y. Wasa // IEEE Trans.Appl. Supercond. – 2009. – Vol. 19, N 3. – P. 2162–2164.
198. Anbia M. Heavy metal ions removal from aqueous media by modified magnetic mesoporous silica MCM-48/ M. Anbia, K. Kargosha, S. Khoshbooei // Chem. Eng. Res. Des. – 2015. – Vol. 93. – P. 779–788.
199. Ou E. Highly efficient removal of phosphate by lanthanum-doped mesoporous SiO₂/ E. Ou, J.Zhou, S.Mao [et al.] // Colloids Surf. A. – 2007. – Vol. 308. – P. 47–53.
200. Guo X. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water / X. Guo, B. Du, Q. Wei, J. Yang [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2014. – Vol. 278. – P. 211–220.
201. Лызлова Е.В. Изучение сорбции урана на неорганическом катионите – фосфате циркония / Е.В. Лызлова, В.А. Боровинский, Л.М. Рамазанов // Радиохимия. – 2001. – Т.43, № 1. – С.77–79.

202. Псарева Т.С. Сорбция урана фосфатами и фосфоросиликатами титана / Т.С. Псарева, О.И. Закутевский, В.В. Стрелко // *Доповіді НАН України*. – 2003. – № 12. – С. 130–135.
203. Стрелко В.В. Сорбция урана титаносиликатными ионами / В.В. Стрелко, Т.С. Псарева, О.И. Закутевский [и др.] // *Доповіді НАН України*. – 2005. – № 7. – С. 142–147.
204. Закутевский О.И. Сорбенты для аккумуляции и поглощения радионуклидов и урана из водных растворов / О.И. Закутевский, Т.С. Псарева, В.В. Стрелко [и др.] // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 199–204.
205. Um W. Synthesis of nanoporous zirconium oxophosphate and application for removal of U(VI) / W. Um, S. Mattigod, R.J. Serne [et al.] // *Water Res.* – 2007. – Vol. 41, N 15. – P. 3217–3226.
206. Cardoso V.A. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper (II) in alkaline and acid-layered titanates / V.A. Cardoso, A.G. Souza, P.P.C. Sartoratto, L.M. Nunes // *Colloids Surf., A*. – 2004. – Vol. 248, N 1. – P. 145–149.
207. Wanga R. Microwave-induced synthesis of pyrophosphate $Zr_{1-x}Ti_xP_2O_7$ and TiP_2O_7 with enhanced sorption capacity for Uranium (VI) / R. Wanga, J. Yea, A. Rauf [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – V. 315. – P. 76–85.
208. Behrens E.A. Titanium silicates, $M_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M=Na^+, K^+$), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions/ E.A.Behrens, A.Clearfield // *Micropor. Mater.* – 1997. – Vol. 11, N 1-2. – P. 65–75.
209. Marageh M.G. Sorption studies of radionuclides on a new ion exchanger: Cerium (III) silicate/ M.G.Marageh, S.W.Husain, A.R.Khanchi, S.J. Ahmady // *Appl. Radiat. Isot.* – 1996. – Vol. 47, N 5–6. – P. 501–505.
210. Guan W. Removal of strontium(II) ions by potassium tetratitanate whisker and sodium trititanate whisker from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and thermodynamics/ W.Guan, J.Pan, H.Ou, W X.ang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 167. – P. 215–222.

211. Перлова Н.О. Сорбція сполук урану з водних розчинів синтетичними іонітами: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11 / Перлова Наталія Олександрівна – Одеса:, 2017. – 178 с.
212. Chitrakar R. Uptake properties of phosphate on a novel Zr–modified MgFe–LDH(CO₃) / R.Chitrakar, S.Tezuka, J. Hosokawa, Y. Makita [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – Vol. 349. – P. 314–320.
213. Behrens E.A. Titanium silicates, M₃HTi₄O₄(SiO₄)₃·4H₂O (M = Na⁺, K⁺) with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions/ E.A.Behrens, A. Clearfield // Micropor. Mater. – 1997. – Vol. 11, N 1–2. – P. 65–75.
214. Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П. Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 6. – С. 783–788.
215. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды / Под общ. ред. А.Н. Марея, А.С. Зыковой. – М.: Минздрав, 1980. – 310 с.
216. Marageh M.G., Husain S.W., Khanchi A.R. Selective sorption of radioactive cesium and strontium on stannic molybdophosphate ion exchanger // Appl. Radiat. Isot. – 1999. – Vol. 50, N 3. – P. 459–465.
217. Nilchi A. Studies on the adsorption behavior of trace amounts of ⁹⁰Sr²⁺, ¹⁴⁰La³⁺, ⁶⁰Co²⁺, Ni²⁺ and Zr⁴⁺ cations on synthesized inorganic ion exchangers / A. Nilchi, M.R. Hadjmohammadi, S. Rasouli Garmarodi, R. Saberi // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 167. – P. 531–535.
218. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 29 квітня 2004 р. № 263-р «Комплексна програма робіт з продовження терміну експлуатації діючих енергоблоків АЕС»: [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://www.snrc.gov.ua/nuclear/doccatalog/document?id=88487>

219. Розпорядження Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р «Про схвалення Енергетичної стратегії України на період до 2035 р. «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність»: [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/605-2017-%D1%80/paran2#n2>
220. Екологічні проблеми Вінницької області та шляхи їх вирішення / Яворська О.Г. // І-й Всеукраїнський з'їзд екологів: міжнар. наук.-техн. конф., 4–7 жовтня 2006 р.: тези допов. – Вінниця, 2006. – С. 188.
221. Марей А.Н. Методологические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды / Марей А.Н., Зыкова Н.Н. – М.: Изд-во МЗ СССР. – 1980. – 337 с.
222. Timoshenko T.G. Treatment of radioactively contaminated waters with an increased content of salts/ T.G.Timoshenko, A.A. Bogolepov, G.N. Pshinko // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – Vol. 31, N 1. – P.46–52.
223. Клименко В.Г. Гідрологія України. – Харків, 2010. – 124 с.
224. Водні ресурси та якість річкових вод басейну Південного Бугу / В.К. Хільчевський та ін.; ред. В.К. Хільчевський. – К.: Ніка-Центр, 2009. – 184 с.
225. Географічна енциклопедія України: В 3-х томах / Редкол.: О.М. Маринич (відповід. ред.) та ін. – К.: «Українська Радянська Енциклопедія» ім. М.П. Бажана, 1989. – Т. 3: П-Я. – 480 с.
226. Pshinko G.N. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater/ G.N.Pshinko, A.A.Kosorukov, L.N.Puzyrnaya, V.V. Goncharuk // Radiochemistry. – 2011. – Vol. 53, N 3. – P.303–307.
227. Pshinko G.N. Removal of U(VI) from water media by layered doubled hydroxides of magnesium and iron/ G.N.Pshinko, L.N.Puzyrnaya, A.A. Kosorukov, B.P. Yatsyk // J. Water Chem. Technol. – 2017. – Vol. 39, N 3. – P. 138–142.
228. Pshinko G.N. Recovery of U(VI) from aqueous media with layered double hydroxides of Zn and Al, intercalated with complexones / G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov, L.N. Puzyrnaya, S.A. Kobets // Radiochemistry. – 2013. – Vol. 55, N 6. – P. 601–604.

229. Béres A. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization / A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi [et al.] // *Appl. Catalysis A: General.* – 1999. – Vol. 182, N 2. – P. 237–247.
230. Немодрук А.А. Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильноокислых растворах / А.А. Немодрук, Л.П. Глухова // *Журн. аналит. химии.* – 1963. – Т. 18, № 1. – С.93–98.
231. Kaplan L.A. Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in fresh waters// *Limnol. Oceanogr.* – 1992. – V.5, № 37 – P. 1119–1125.
232. Altomare A. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-Treor09/ A.Altomare, A.Campi, C.Cuocci [et al.] // *J. Appl.Cryst.* – 2009. – Vol. 42. – P. 763–775.
233. Altomare A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data/ A.Altomare, C.Cuocci, C.Giacovazzo [et al.] // *J. Appl.Cryst. Computer programs.* – 2013. –Vol. 46. – P. 1–5.
234. Park J. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffer effect of oxide surfaces and incipient wetness/ J.Park, J.R.Regalbuto // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – Vol. 175. – P. 239–252.
235. Khan M.N. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents / M.N.Khan, A.Sarwar // *Surf. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 14, N 3. – P. 461–469.
236. Ho Y.S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat / Y.S. Ho, G. McKay // *Water Res.* – 2000. – Vol. 34, N 3. – P. 735–742.
237. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems / Y.S. Ho // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 136. – P. 681–689.
238. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
239. Єзловецька І.С. Досвід використання сучасних підходів до оцінки якості природних вод для прогнозування технологічних прийомів їх

- кондиціювання // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2013. – № 2 (12). – С. 53-59.
240. Єзловецька І.С. Методичні основи оцінки якості поверхневих вод України в місцях крупних водоводів питного водопостачання // Водні ресурси України та меліорація земель: матеріали міжнародної науково-практичної конференції, 22 берез. 2013 р., Київ. – К., 2013. – С. 38-39.
241. Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Вінницькій області (2009 рік). – Вінниця, 2010. – 165 с.
242. Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Вінницькій області (2010 рік). – Вінниця, 2011. – 242 с.
243. Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Вінницькій області (2011 рік). – Вінниця, 2012. – 250 с.
244. Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Вінницькій області (2012 рік). – Вінниця, 2013. – 242 с.
245. Пшинко Г.Н. Извлечение радионуклидов цезия и стронция из водных сред магнитным калийцинковым гексацианоферратом(II)/ Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Шунков В.С. [и др.] // Радиохимия. – 2016. – Т. 58, № 5. – С. 424 – 429.
246. Пузырная Л.Н. Использование магнитного калийцинкового гексацианоферрата(II) для сорбционного концентрирования радиоцезия / Л.Н.Пузырная, В.С.Шунков, Г.Н. Пшинко [и др.] // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 2. – С. 137 – 147.
247. Пшинко Г.Н. Извлечение радиоцезия из водных сред слоистым двойным гидроксидом цинка и алюминия, интеркалированным гексацианоферратом меди (II)/ Г.Н.Пшинко, Л.Н.Пузырная, В.С. Шунков [и др.] // Радиохимия. – 2018. – Т. 60, № 4. – С.
248. Пузырна Л.М. Сорбційні властивості магнітного калійцинкового гексацианоферату(II) по відношенню до радіоактивного цезію/ Л.М.Пузырна, В.С. Шунков// IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 28-29 жовтня 2016 р.: матеріали. – Луцьк, 2016. – С. 57–58.

249. Шунков В.С. Магнітний калійцинковий гексаціаноферат(II) для концентрування радіонукліду цезію при його визначенні у водних середовищах/ В.С.Шунков, Л.М.Пузирна, Г.М. Пшинко // Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016» – 18 – 22 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 103.
250. Gravereau P.P. Les Hexacyanoferrates Zeolithiques: Structure de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ / P.P.Gravereau, E.Garnier, A.Hardy// Acta Cryst. – 1979. – B35. – P. 2843–2848.
251. Пшинко Г.Н. Использование ферроцианидного Zn/Al-гидроталькита для сорбционного концентрирования и радиометрического определения ^{137}Cs в водах/ Г.Н.Пшинко, В.М.Федорова, С.А. Кобец и др. // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 140–149.
252. Панасюгин А.С. Использование селективных сорбентов для концентрирования радиоактивного цезия/ А.С. Панасюгин, Н.Б. Голикова, О.В. Струкова // Радиохимия. – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 265–267.
253. Милютин В.В. Исследование соосаждения микроколичеств Cs с ферроцианидами различных металлов/ А.С. Панасюгин, Н.Б. Голикова, О.В. Струкова // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 444–445.
254. Raut D.R. Evaluation of two calix-crown-6 ligands for the recovery of radio cesium from nuclear waste solutions: Solvent extraction and liquid membrane studies/ D.R. Raut, P.K. Mohapatra, M.K. Choudhary, S.K. Nayak // J. Membrane Sci. – 2013. – Vol. 429. – P. 197–205.
255. Мясоедова Г.В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов // Рос. хим. журн. – 2005. – Vol. 49, № 2. – С. 72–75.
256. Takahashi A. Radioactive cesium removal from ash-washing solution with high pH and high K^+ -concentration using potassium zinc hexacyanoferrate/ A.Takahashi, A. Kitajima, D. Parajuli [et al.] // Chem. Eng. Res. Des. – 2016. – Vol. 109. – P. 513–518.

257. Пилипенко А.Т. Хемилюминесцентное определение серебра в минерализованной воде / А.Т. Пилипенко, А.В.Терлецкая, Т.А. Богословская [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т.38, № 5. – С. 807–810.
258. Han F. Adsorption kinetics and equilibrium modeling of cesium on copper ferrocyanide/ F. Han, G.H. Zhang, P.Gu// J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2013. – Vol. 295. – P. 369–377.
259. Fan F.L. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite particles / F.L. Fan, Z. Qin, J. Bai [et al.] // J. Environ. Radioactiv. – 2012. – Vol. 106. – P. 40–46.
260. Пузырная Л.Н. Магнитные сорбенты для удаления U(VI) из водных сред / Л.Н. Пузырная, В.С.Шунков, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков // Радиохимия. – 2018.– Т.60, № 3.– С. 245–249.
261. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses; Wiley VCH: Weinheim, 2003.– 703 p.
262. Гончарук В.В.. Влияние природы кислородсодержащих минералов на их сорбционную способность по отношению к урану (VI)/ В.В. Гончарук, Г.Н.Пшинко, С.А. Кобец [и др.] // Радиохимия. –2010. – Т. 52, № 3, P. 241–246.
263. Гончарук В.В., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями. – К: Шепетівська міжрайонна друкарня, 2003. – 263 с.
264. Das D. Sorption of uranium on magnetite nanoparticles/ D. Das, M.K. Sureshkumar, S. Koley [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2010. – Vol. 285, N 3. – P. 447–454.
265. O’Loughlin E.J. Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO_2 Nanoparticles/ E.J.O’Loughlin, S.D.Kelly, R.E.Cook [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2003. –Vol. 37, N 4. –P. 721–727.
266. Xie L. Sono-assisted preparation of Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides and their application for removing uranium (VI)/ L. Xie, Y. Zhong, R. Xiang [et al.] // Chem. Engineering J. – 2017. – V. 328. – P. 574.–584.

267. Wazne M. Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide / M.Wazne, G.P. Korfiatis, X. Meng // *Environ. Sci. Technol.* –2003. – Vol.37, N 16. P. 3619–3624.
268. Sherman D.M. Surface complexation of U(VI) on goethite (α -FeOOH) / D.M. Sherman, C.L. Peacock, C.G. Hubbard // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – Vol. 72. – N 2. – С. 298-310.
269. Пшинко Г.Н. Влияние осажденных на поверхности монтмориллонита гидроксидов алюминия и железа на сорбцию U(VI)/ Г.Н. Пшинко, А.А. Боголепов, С.А. Кобец, А.А. Косоруков // *Радиохимия.* – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 187–190.
270. Debelius B. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae / B. Debelius, J.M. Forja, Á.D. Valls, L.M. Lubián // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* – 2009. – Vol.72, N5. – P. 1503–1513.
271. Пузырная Л.Н. Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред/ Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Г.Н.Пшинко [и др.] // *Укр. хим. журн.* – 2016. – Т.82, № 9. – С. 34 – 42.
272. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
273. Puzyrnaya L.N. Removal of toxic metals from aqueous solutions by layered double hydroxides/L.N. Puzyrnaya, A.A. Kosorukov, G.N. Pshinko, V.Ya. Demchenko // *J. Water Chem. and Technol.* – 2014. –Vol. 36, N 2. – P. 62–69.
274. Константы неорганических веществ: справочник / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
275. Liang X. Sorption of metal cations on layered double hydroxides/ X. Liang, Y. Zang, Y. Xu [et al.] // *Colloids and Surfaces A.* – 2013. –Vol. 433. – P. 122–131.
276. ISO 17294-2:2003. Water quality – Application of inductively coupled plasms mass-spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of 62 elements.
277. Costa M. Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis/ M. Costa, K. Salnikow, S. Cosentino [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 1994. – Vol. 102, N 3. – P.127–130.

278. Шунков В.С. Извлечение Co(II), Ni(II) и Cd(II) из водных растворов магнитными сорбентами/ В.С. Шунков, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко [и др.] // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № . – С.
279. Пузырна Л.М. Сорбенти з магнітними властивостями для вилучення важких металів з водних середовищ/ Л.М. Пузырна, В.С. Шунков // VII Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля» – 12 – 14 жовтня 2017 р. – Суми, 2017. – С. 235–237.
280. Іваненко О.І. Очищення стічних вод від іонів важких металів та радіоіотопів феритним методом : Дис... канд. тех. наук: 21.06.01 / Іваненко Олена Іванівна. – К.:, 2003. – 166 с.
281. Puzyrnaya L.N. Immobilization of slimes obtained during the magnetic and sorption water treatment from radionuclides / L.N. Puzyrnaya, T.G. Timoshenko, A.P.Kryvoruchko [et al.] // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – Vol.31, N 1. – P. 53–59.
282. Council Directive of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/EEC) // Official Journal of the European Communities. – 1991. – L 135. – P. 40–52.
283. Кулюхин С.А. Сорбция радионуклидов Cs, Sr и Y на смешанных слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водной фазы / С.А. Кулюхин, Е.П. Красавина, И.В.Гредина, И.А. Румер // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 536 – 540.
284. Пузырная Л.Н. Извлечение фосфат-ионов из водных растворов Zn/Al- и Mg/Fe-слоистыми двойными гидроксидами/ Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Л.Н. Демущкая [и др.] // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 5. – С. 479 – 490.
285. Пузырная Л.Н. Влияние соотношения Mg(II)/Fe(III) в составе слоистых двойных гидроксидов на извлечение фосфат-ионов из водных сред/ Л.Н.Пузырная, В.С. Шунков, Г.Н. Пшинко [и др.] // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № . – С.

286. Пшинко Г.Н. Сорбционное концентрирование фосфат-ионов из природных вод на кальцинированном слоистом двойном гидроксиде магния и железа (III) / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков [и др.] // Методы и объекты химического анализа. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 84 – 90.
287. Шунков В. Кальцинований шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза(III) – ефективний сорбент для очищення водних середовищ від фосфат-іонів/ В. Шунков, Л. Пузырна, Г.Пшинко // Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія” – 26 – 30 червня 2017 р. – Львів, 2017. – С. 320–321.
288. Oxtoby D.W., Gillis H.P., Campion A. Principles of Modern Chemistry. – Belmont: Thomson, 2008. – 1104 p.
289. Châtelet L. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites / L. Châtelet, J.Y. Bottero, J. Yvon, A.Bouchelaghem // Colloids and Surfaces A. – 1996. – Vol. 111. – P. 167 – 175.
290. Lazaridis N.K. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite / N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou // Wat. Res. – 2003. – Vol. 37, N 12. – P. 2875–2882.
291. Ashekuzzaman S.M. Strategic phosphate removal/recovery by a re-usable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide / S.M. Ashekuzzaman, Jia-Qian. Jiang // Process Saf. Environ. Prot. – 2017. – Vol. 107. – P. 454–462.
292. Yan L. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core–shell Fe₃O₄@LDHs composites with easy magnetic separation assistance./ L.Yan, K.Yang, R. Shan [et al.] // J. Colloid Interface Sci.– 2015.– Vol.448. – P. 508–516.
293. Bernardo M.P. Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications/ M.P. Bernardo, F.K.V.Moreira, C. Ribeiro // Appl. Clay Sci. – 2017. – Vol. 137. – P. 143–150.
294. Медвецкий А.В. Концентрирование фосфат- и силикат-ионов на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов гетерополикислот с три-п-

- октиламином /А.В. Медвецкий, Т.И.Тихомирова, Н.М. Сорокина, Г.И. Цизин // Вестник Московского Университета. Химия. –2004.– Т. 45(4). – С. 250–254.
295. ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. М.: Стандартинформ. 2015. 22 с.
296. Басова Е.М. Спектрофотометрическое определение ортофосфат-ионов в пластовых водах для проведения индикаторных исследований/Е.М. Басова, В.М. Иванова// Вестник Московского Университета. Химия. – 2012. – Т. 53(3). – С. 165–180.
297. Zui O.V., Birks J.W. Trace Analysis of Phosphorus in Water by Sorption Preconcentration and Luminol Chemiluminescence/ O.V. Zui, J.W. Birks //Anal. Chem. – 2000. – Vol. 72(7). – P. 1699–1703.
298. Мешкова-Клименко Н.А. Централізоване питне водопостачання: історія, сучасний стан, перспективи розвитку // Світогляд. – 2009. – № 4. – С. 66–68.
299. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні в 2013 році / Мінрегіонбуд України. – К., 2014. – 454 с.
300. Екологічний атлас басейну річки Південний Буг. – Вінниця, 2009. – 19 с.
301. Басейнове управління водними ресурсами р. Південний Буг. Офіційний сайт [Електронний ресурс]: Водні ресурси. – Режим доступу до сайту: <http://www.buvr.vn.ua/vodni-resursi>.
302. Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Вінницькій області (2012 рік). – Вінниця, 2013. – 242 с.
303. Паламарчук М.М., Закорчевна Н.Б. Водний фонд України: Довідковий посібник / За ред. В.М. Хорєва, К.А. Алієва. – К: Ніка-Центр, 2001. – 392 с.
304. Чунарьов О.В. Оцінка господарської діяльності та якості поверхневих вод в басейні Південного Бугу: автореф. дис. На здобуття наук. ступеня канд. геогр. наук: спец. 11.00.07 «Гідрологія суші, водні ресурси, гідрохімія» / О.В. Чунарьов. – К., 2007. – 18 с.
305. Єзловецька І.С. Оцінка якості води Південного Бугу в місцях потужних питних водозаборів Вінницької області/ І.С. Єзловецька, В.С. Шунков, С.М.

- Буланюк // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2015. – № 5 (17). – С. 22–39.
306. Закон України «Про основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року» від 21.12.10 р. № 2818-VI.
307. Шунков В.С. Оцінка якості води підземних джерел питного водопостачання Вінницької області/В.С. Шунков, І.С.Єзловецька // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2016. – № 2 (19). – С. 32–39.
308. Клименко Н.А. Сезонные изменения характеристик природных органических веществ в днепровской воде/ Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина и др. // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 3. – С. 260-272.
309. Щегульна Я.О. Особливості хімічного складу та якості води річок басейну Південного Бугу/ Я.О. Щегульна, В.М. Савицький // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2013. – Вип. 655. Географія. – С. 93-97.
310. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.И. Заика и др.; Под ред. Т.В. Гусевой. – М.: Социально-экологический союз, 2000. – 148 с.
311. Белоус Е.П. Сезонная изменчивость фитопланктона верхнего участка реки Южный Буг (Украина)/ Е.П. Белоус, Г.Г.Лилицкая, А.А. Кривенда // Альгология. – 2013. – № 1 (2013). – С. 53-64.
312. Белоус Е.П. Таксономическая структура фитопланктона верхнего участка реки Южный Буг (Украина) // Альгология. – 2012. – № 4. – С. 393-401.
313. Белоус Е.П. Фитопланктон верхнего участка р. Южный Буг как показатель его экологического состояния/ Е.П.Белоус, С.С. Баринаова, П.Д. Клоченко// Гидробиологический журнал. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 39-51.
314. Калиниченко Р.А. Химический состав воды и планктонное сообщество р. Южный Буг/ Р.А. Калиниченко, О.А. Сергеева, С.И. Кошелева // Гидробиологический журнал. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 36-42.
315. Белоус Е.П. Фитопланктон среднего участка р. Южный Буг как показатель его экологического состояния/ Е.П. Белоус, С.С. Баринаова, П.Д. Клоченко // Гидробиологический журнал. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 31-45.

316. Белоус Е.П. Таксономическая структура фитопланктона среднего участка реки Южный Буг (Украина)/ Е.П. Белоус, П.Д. Клоченко // Альгология. – 2013. – № 4. – С. 461-470.
317. Клоченко П.Д. Фітопланктон р. Південний Буг на ділянці між містами Первомайськом та Миколаєвом (Україна)/ П.Д. Клоченко, Т.І. Митківська // Укр. бот. журн. – 1994. – Т. 51, № 1. – С. 116-124.
318. Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування: ДБН В.2.5–74:2013. – Видання офіційне. – К.: М-во регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2013. – 172 с. – [Чинний з 2014-01-01].

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Косоруков А.А., Демченко В.Я. Извлечение радионуклидов цезия и стронция из водных сред магнитным калийцинковым гексацианоферратом (II). Радиохимия. 2016. Т. 58, № 5. С. 424 – 429.
2. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пшинко Г.Н. Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред. Украинский химический журнал. 2016. Т. 82, № 9. С. 34 – 42.
3. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Демуцкая Л.Н., Косоруков А.А. Сорбционное концентрирование фосфат-ионов из природных вод на кальцинированном слоистом двойном гидроксиде магния и железа (III). Методы и объекты химического анализа. 2017. Т.12, № 2. С. 84 – 90.
4. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пшинко Г.Н., Косоруков А.А., Демченко В.Я. Использование магнитного калийцинкового гексацианоферрата (II) для сорбционного концентрирования радиоцезия. Химия и технология воды. 2017. Т. 39, № 2. С. 137 – 147.
5. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Демуцкая Л.Н., Пшинко Г.Н., Косоруков А.А. Извлечение фосфат-ионов из водных растворов Zn/Al- и Mg/Fe-слоистыми двойными гидроксидами. Химия и технология воды. 2017. Т. 39, № 5. С. 479 – 490.
6. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пшинко Г.Н., Косоруков А. А. Магнитные сорбенты для удаления U(VI) из водных сред. Радиохимия. 2018. Т.60, № 3. С. 245–249.
7. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Косоруков А.А., Демченко В.Я. Извлечение радиоцезия из водных сред слоистым двойным гидроксидом цинка и алюминия, интеркалированным гексацианоферратом меди (II). Радиохимия. 2018. Т.60, № 4. С. 340-343.

8. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пшинко Г.Н., Демущая Л.Н., Косоруков А.А. Влияние соотношения $Mg(II)/Fe(III)$ в составе слоистых двойных гидроксидов на извлечение фосфат-ионов из водных сред. Химия и технология воды. 2018. Т.40, № 4. С. 365-375.
9. Шунков В. С., Пузырная Л.Н., Пшинко Г.Н., Косоруков А.А., Демченко В.Я. Извлечение $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cd(II)$ из водных растворов магнитными сорбентами. Химия и технология воды. 2018. Т.40, № 5. С.523 -532.
10. Єзловецька І.С. Шунков В.С., Буланюк С.М. Оцінка якості води Південного Бугу в місцях потужних водозаборів Вінницької області. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2015. №2 (17). С. 22–39.
11. Шунков В.С., Єзловецька І.С. Оцінка якості води підземних джерел питного водопостачання Вінницької області. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2016. №2 (19). С. 32–39.
12. Пузырна Л.М., Шунков В.С. Сорбційні властивості магнітного калійцинкового гексаціаноферату(II) по відношенню до радіоактивного цезію. Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»: матер. доп. Луцьк, 2016. С. 57–58.
13. Шунков В.С., Пузырна Л.М., Пшинко Г.М. Магнітний калійцинковий гексаціаноферат(II) для концентрування радіонукліду цезію при його визначенні у водних середовищах. Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2016»: тез доп. Київ, 2016. С. 103.
14. Шунков В., Пузырна Л., Пшинко Г. Кальцинований шаруватий подвійний гідроксид магнію та заліза(III) – ефективний сорбент для очищення водних середовищ від фосфат-іонів. Міжнародна науково-практична конференція “Хімічна технологія та інженерія”: тез. доп. Львів, 2017. С. 320–321.
15. Пузырна Л.М., Шунков В.С. Сорбенти з магнітними властивостями для вилучення важких металів з водних середовищ. VII Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми дослідження довкілля»: тез. доп. 2017 р. Суми, 2017. С. 235–237.

ДОДАТОК Б

ОЦІНКА ЯКОСТІ ДЖЕРЕЛ ПИТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ
У РЕГІОНІ ВІННИЦЬКОЇ ОБЛАСТІ

Безпека питного водопостачання є однією зі складових екологічної безпеки держави та пов'язана, в першу чергу, з якістю води в джерелах питного централізованого водопостачання, що визначається головним чином трьома факторами: якістю води в природних водних джерелах; санітарною і екологічною безпечністю технологій водопідготовки; якістю питної води, яка проходить через розподільчі мережі та надходить до споживача [298].

Задоволення питних потреб населення здійснюється переважно за рахунок поверхневих джерел (70 %), якість води в яких відноситься до 2 та 3 класів, в той час як існуючі технології водопідготовки розраховані фактично на 1 клас [8, 299]. Південний Буг є однією з найбільших річок України, якість води в якій формується під впливом природних і антропогенних факторів виключно на території України. Найбільшим водокористувачем поверхневих вод його басейну є Вінницька область [300–302]. Однак за питомими показниками водозабезпечення (на одиницю площі й на одну людину) територія річкового басейну належить до малозабезпечених регіонів України. Крім того, суттєвим стримуючим фактором є внутрішньорічна нерівномірність річкового стоку, за якою (50–80) % його об'єму припадає на весняну повінь, а решта – на літньо-осінню і зимову межень [224, 303]. За останні майже півтора десятиріччя у басейні Південного Бугу спостерігається чітка тенденція до зменшення забору та використання води: майже в 2,7 рази за рахунок скорочення, в першу чергу, забору води на виробничі потреби промисловості і на потреби зрошення – у 12 разів [224, 304].

Найбільшим забруднювачем водних ресурсів басейну Південного Бугу на сьогодні є комунальне господарство, яке скидає у водні об'єкти 66 % від загального об'єму забруднених стічних вод. Ефективність роботи очисного

комплексу по басейну в цілому досить низька. Лише біля 30 % стічних вод, що надійшли на очисні споруди, після їх очищення можна вважати нормативно очищеними [224, 302, 304]. При цьому нехтування особливостями формування водних ресурсів басейну, їх ролі як важливої складової навколишнього середовища і відновлюваного ресурсу регіону, недосконалість систем спостереження і контролювання, а також достатньо високий рівень антропогенного навантаження на водні об'єкти вимагає особливої уваги і розроблення відповідних заходів.

З точки зору централізованого питного водопостачання найбільш важливими є підземні джерела з екологічно чистою водою, пошук яких ведеться по всій Україні з 1999 р. [299]. У водному господарстві Вінницької області підземні води відіграють важливу роль як найбільш надійне джерело високоякісної питної води порівняно з поверхневими джерелами питного водопостачання, якість води яких коливається від «доброї» до «задовільної» [305]. Прогнозні запаси підземних вод області становлять 885,5 тис. м³/добу, а затверджені експлуатаційні запаси – 149,6 тис. м³/добу. Щорічно використовується, в середньому, від 7 до 10 % прогнозних ресурсів, в окремих районах (Вінницький, Калинівський, Козятинський) цей показник наближується до 20 %. Для господарсько-питного водопостачання забирають біля 8,8 млн м³ води з підземних джерел [299].

Відповідно до Закону України «Про основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року», що передбачає переважне (70 %) забезпечення дотримання до 2020 року санітарно-гігієнічних вимог до якості води, яка використовується для потреб питного водопостачання та приготування їжі сільським населенням [306], виникає нагальна потреба у пошуку, оцінці і експлуатації підземних джерел для отримання високоякісної питної води.

Тому нами [305, 307] проведено оцінювання якості поверхневих вод р. Південний Буг у місцях потужних питних водозаборів та підземних вод Вінницької області, як джерел централізованого питного водопостачання, для

подальшого розроблення рекомендацій щодо перспективних напрямків удосконалення або застосування нових технологічних прийомів для поліпшення якості питної води.

1. Оцінка якості води р. Південний Буг у місцях потужних питних водозаборів Вінницької області

1.1. Оцінка якості води верхньої ділянки р. Південний Буг

До основних відмінностей верхньої ділянки р. Південний Буг необхідно віднести той факт, що головними водокористувачами у її межах є підприємства житлово-комунального господарства (найбільші з них КП «Вінницяоблводоканал» та комунальні підприємства м. Хмільник і Калинівка). Підприємства зазначеної галузі використовують майже 80 % від об'єму загального водокористування на даній ділянці басейну [224]. В свою чергу вони є і основними забруднювачами річкових вод. Тому спостереження за якістю води верхньої ділянки р. Південний Буг виконувалося в двох пунктах: м. Хмільник та м. Вінниця (питний водозабір). Варто зазначити, що перший пункт розміщений власне на водотоці, тоді як другий – на Сабарівському водосховищі (п. 2.1.1., табл. 2.4). Формування якості води верхньої ділянки р. Південний Буг, яка відноситься до Лісостепової зони, в літньо-осінній період характеризувалася переважанням впливу дощових опадів і збільшенням частки підземного живлення, приуроченого переважно до тріщинуватої зони кристалічних порід відрогів Українського кристалічного щита, а також рівнем антропогенного навантаження на водозабір [224]. Результати оцінки якості води р. Південний Буг за екологічними і гігієнічними критеріями наведено в табл. А.1.

Оцінка якості води за блоком органолептичних показників надала попередню інформацію про якісний стан та склад води верхів'я р. Південний Буг. У його водах спостерігався досить значний вміст органічних речовин як легко-, так і важкоокиснюваних фракцій, які істотно впливають на якість питної води, вносячи свій вклад у кольоровість, присмак та запах води [13, 308].

У літньо-осінній період 2009–2012 рр. якість води за органолептичними показниками була обумовлена переважно протіканням різних процесів у річковій екосистемі при підвищенні температури повітря (у липні-серпні – до (35–38) °С) і, відповідно, води. Інтенсивність запаху води зросла до 3 балів (3 клас) і мала гнилісно-болотний відтінок. На цьому фоні варто відзначити високі значення кольоровості води: від 60 (питний водозабір м. Хмільник) до 90 градусів (питний водозабір м. Вінниця) за найгіршими величинами, що відповідало 2 і 3 класам якості. У літньо-осінній період це можна пояснити, насамперед, впливом міських господарсько-побутових стічних вод, а потім вже природними умовами формування якості води як на водотоці, так і у Сабарівському водосховищі, де в цей час переважали внутрішньоводоймищні процеси. Для верхів'я р. Південний Буг була характерна також достатньо значна каламутність, особливо у воді основного русла: в районі питного водозабору м. Хмільник – 59,4 мг/дм³ за найгіршими величинами (2 клас) та 19,6 мг/дм³ за середніми (1 і 2 класи). У Сабарівському водосховищі в районі питного водозабору м. Вінниця спостерігалось зменшення каламутності води майже вдвічі – до 21,7 і 11,7 мг/дм³ за найгіршими і середніми величинами (2 та 1 класи) (табл. А.1).

Блок загальносанітарних хімічних показників представлений компонентами сольового складу, біогенними і органічними речовинами, вмістом розчиненого кисню і реакцією водного середовища. Сезонна динаміка гідрохімічного режиму води Південного Бугу обумовлена головним чином гідрологічним режимом річки (змінюю типом водного живлення). При цьому слід зазначити, що верхів'я Південного Бугу розміщене переважно в районі Українського кристалічного щита, підземні води тріщинної зони кристалічних порід якого є головним джерелом живлення річок у меженні періоди. Вони мають гідрокарбонатно-кальцієвий склад з мінералізацією до (600–700) мг/дм³ [224, 302].

Результати досліджень підтвердили закономірність, що сухий залишок (мінералізація) річкових вод мав чітку тенденцію до збільшення з півночі на південь [224, 309]. Так, хоча протяжність досліджуваної верхньої ділянки Південного Бугу по водотоку становила всього 70 км, значення мінералізації

незначно, але зростає від м. Хмільник – 411 до м. Вінниця – 453 мг/дм³ за найгіршими значеннями і з 343,7 до 389,6 мг/дм³ – за середніми. Однак якість води за цим показником не виходила за межі 2 класу. Що стосується головних іонів, то концентрації сульфатів і хлоридів в річці в районі питного водозабору м. Хмільник також відповідали 2 класу за найгіршими величинами та 1 класу – за середніми, а в Сабарівському водосховищі в районі питного водозабору м. Вінниця всі значення цих показників відносилися до 2 класу. Вміст магнію не перевищував 42 мг/дм³ (3 клас), а в середньому становив (21–24) мг/дм³ (2 клас). При цьому вода Південного Бугу характеризувалася високими значеннями жорсткості загальної і лужності: 5,7 і 5,8 ммоль/дм³ за найгіршими (3 клас) та 4,5 і 4,6 ммоль/дм³ – за середніми величинами (2 клас), відповідно.

Тип хімічного складу води верхньої ділянки Південного Бугу за найгіршими величинами переважаючих аніонів і катіонів варіював від класу гідрокарбонатних вод кальцієвої групи (м. Вінниця – C_{III}^{Ca}) до класу гідрокарбонатних вод кальцієво-магнієвої групи (м. Хмільник – $C_{III}^{Ca,Mg}$), а за середніми значеннями був, як правило, гідрокарбонатно-кальцієвим (C_{II-III}^{Ca}), що є цілком природним для даної ділянки річки [224].

Вміст розчиненого кисню та величина водневого показника (рН) – найважливіші показники, які визначають фізико-хімічні умови у поверхневих водах та впливають на їх якість, будучи тісно взаємозв'язаними продукційно-деструкційними процесами. Як видно з результатів Додатку А (табл. А.1), вміст розчиненого кисню в літньо-осінню межень на верхній ділянці р. Південний Буг за найгіршими значеннями був досить низьким – (0,6–4,2) мг О₂/дм³ (4 клас), а середні його величини становили (7,1–8,2) мг О₂/дм³ (2 і 1 класи). Найскладніша ситуація спостерігалася на Сабарівському водосховищі в районі водозабору м. Вінниця, де було відмічено найнижчий вміст кисню – 0,6 мг О₂/дм³ (4 клас), що свідчило про переважання процесів деструкції органічної речовини.

Як правило, в теплий період року величина рН води в більшості річок коливається у межах (7,4–8,2) одиниць (1–3 клас). Однак в районі водозабору

м. Хмільник протягом літа-осені 2009–2012 рр. було зафіксовано високі значення величини рН води, які досягали 8,90 один. (4 клас), що найімовірніше обумовлено впливом розміщених вище підприємств комунального і сільського господарства. В середньому ж вони не перевищували 8,21 один. (3 клас). В районі питного водозабору м. Вінниця величина рН також характеризувалася значними величинами – 8,50 один. за найгіршими та 8,12 один. – за середніми (3 клас).

Визначну роль у життєдіяльності водних екосистем відіграють біогенні речовини (у першу чергу, азот амонійний, нітритний та нітратний та фосфор фосфатів). У природних умовах вміст неорганічних сполук азоту досягає мінімальних значень у літній вегетаційний період [224, 310]. Проте висока зарегульованість і освоєність басейну Південного Бугу внесла свої корективи. На верхній ділянці річки вміст азоту амонійного був найвищим на водозаборі м. Вінниця: 1,12 та 0,57 мг N/дм³ – 4 та 3 класи, відповідно. Подібна тенденція характерна і для азоту нітритного, вміст якого коливався від 0,055 (м. Хмільник) до 0,116 мг N/дм³ (м. Вінниця) за найгіршими значеннями (від 3 до 4 класу), а за середніми становив (0,019–0,022) мг N/дм³ (3 клас). Вміст азоту нітратного на всіх питних водозаборах за найгіршими величинами становив (0,95–1,00) мг N/дм³ (3 клас), а за середніми – (0,35–0,39) мг N/дм³ (2 клас).

Евтрофікація водойм значною мірою залежить від їх забруднення сполуками фосфору. Як правило, в літньо-осінню межень вміст фосфору фосфатів дещо знижується завдяки активізації продуційних процесів у поверхневих водах, проте внаслідок впливу стічних вод комунальних і харчових підприємств, а також поверхневих стоків з сільськогосподарських угідь його концентрації можуть зростати. Як показали результати досліджень, представлені в Додатку А (табл. А.1), вміст фосфору фосфатів у воді верхньої ділянки Південного Бугу в районі вибраних питних водозаборів варіював від 0,173 до 0,196 мг P/дм³ за найгіршими величинами і від 0,072 до 0,091 мг P/дм³ – за середніми, що відповідало 3 класу якості.

Органічні речовини відіграють важливу роль у біохімічних процесах і певною мірою визначають біологічну продуктивність поверхневих вод та якість

води. Їх вміст визначається за непрямими показниками – перманганатною і біхроматною окиснюваністю (ПО і ХСК) та БСК_п. Як видно із наведених даних у табл. А.1, у річкових водах Південного Бугу спостерігався досить значний вміст органічних сполук за всіма зазначеними показниками, тобто як легко-, так і важкоокиснюваних фракцій. Найгірші значення ПО і ХСК, які відповідали 4 класу якості, відмічено в районах питних водозаборів як м. Вінниця (27,9 і 50,0 мг О/дм³), так і м. Хмільник (22,4 і 43,0 мг О/дм³). Середні величини цих показників, як правило, менші на один клас. Що стосується БСК_п, то за його значеннями річкові води відносили до 4 і 3 класів якості (табл. А.1). У цілому воду верхньої ділянки за вмістом органічної речовини можна вважати перехідною за якістю від «задовільної», «прийнятної» до «посередньої», «обмежено придатної».

Блок гідробіологічних показників якості води верхньої ділянки р. Південний Буг в районі репрезентативних питних водозаборів представлений чисельністю і біомасою фітопланктону (Додаток А, табл. А.1). Видове багатство фітопланктону верхньої ділянки річки формується представниками відділів *Chlorophyta*, *Bacillariophyta*, *Euglenophyta* і *Суанопрокариота*. Найбільше число видів планктонних водоростей відмічено в липні-серпні. У флористичному аспекті літній пік розвитку фітопланктону на 45 % формувалася представниками зелених водоростей, 20,7 % – діатомових, 12,9 % – синьо-зелених, 12,1 % – евгленових. Їх частка у видовому складі фітопланктону осіннього періоду становила 50, 18,8, 9,2 та 13,8 % відповідно [311–314].

За результатами досліджень, представлених у табл. А.1, можна прослідкувати чітку динаміку збільшення чисельності і біомаси фітопланктону вниз за течією. Чисельність фітопланктону зросла від 46,9 за найгіршими і 12,4 тис. кл./дм³ за середніми величинами на водотоці (м. Хмільник, 2 клас) до 188,8 і 51,7 тис. кл./дм³ в Сабарівському водосховищі (м. Вінниця, 4 і 3 клас). Варто зазначити, що чисельність фітопланктону тут формувалася переважно представниками синьо-зелених і зелених водоростей. Біомаса фітопланктону р. Південний Буг в межах його верхньої ділянки змінювалася від 8,5 до 20,9 мг/дм³ за найгіршими значеннями (3 і 4 класи) і від 3,3 до 7,9 мг/дм³ за середніми (2 і 3

класи). Варто також наголосити, що максимальні величини біомаси фітопланктону, як і чисельності, характерні для верхньої ділянки Сабарівського водосховища в районі питного водозабору м. Вінниці (табл. А.1).

Блок мікробіологічних показників якості води представлений загальним мікробним числом (ЗМЧ) та загальними колиформами (індексом БГКП, (табл. А.1). Так, найгірші і середні значення ЗМЧ у воді р. Південний Буг вище м. Хмільник становили 1280 і 659 КУО/см³ (3 і 2 класи), а вище м. Вінниці – 950 і 599 КУО/см³ (2 клас). Щодо індексу БГКП, то його величини в першому випадку (м. Хмільник) відповідали 220000 та 78335 КУО/дм³ (4 клас), а в другому (м. Вінниця) – 46000 та 8786 КУО/см³ (4 і 3 класи).

До блоку паразитологічних показників входять число патогенних кишкових найпростіших і число кишкових гельмінтів. Їх наявності у воді верхів'я Південного Бугу в районі репрезентативних питних водозаборів на протязі літа-осені 2009–2012 рр. не виявлено (1 клас якості) (табл. А.1).

Блок показників радіаційної безпеки представлений у табл. А.1 ⁹⁰Sr та ¹³⁷Cs, значення яких у літньо-осінній період 2009–2012 рр. відповідали 1 класу якості.

Вміст токсикологічних показників у воді верхньої ділянки р. Південний Буг у районі репрезентативних питних водозаборів протягом літа-осені 2009–2012 рр. характеризувався за найгіршими (максимальними) значеннями в цілому від 1 до 3 класів якості (табл. А. 1), а саме:

1 клас – кадмій, нікель, ртуть, свинець, фториди, хром (VI) (м. Хмільник), цинк, феноли (м. Вінниця);

2 клас – алюміній (м. Хмільник), миш'як, молібден, мідь, хром (VI) (м. Вінниця), феноли (м. Хмільник), синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) (м. Вінниця);

3 клас – залізо загальне, марганець, нафтопродукти, СПАР (м. Хмільник).

1.2. Оцінка якості води середньої ділянки р. Південний Буг

Дуже важливою характеристикою середньої ділянки р. Південний Буг є її значна зарегульованість багатьма ставками та водосховищами і високий рівень

антропогенного навантаження. Найбільшими споживачами поверхневих водних ресурсів тут є промислові підприємства (особливо Ладижинська ТЕС та Южно-Українська АЕС, Побузький феронікелевий комбінат, підприємства харчової промисловості), на другому місці – сільськогосподарські (в основному рибоставкові господарства) і лише на останньому – комунальні господарства (м. Ладижин, Первомайськ, Звенигородка та Южноукраїнськ) [224]. Тому і основними забруднювачами виступають промислові і сільськогосподарські підприємства.

Спостереження за якістю води середньої ділянки р. Південний Буг виконувалося в двох пунктах: с. Маньківка, питний водозабір м. Ладижин і с. Олексіївка, питний водозабір м. Южноукраїнськ. Слід відмітити, що перший пункт розміщений на Ладижинському водосховищі в зоні Лісостепу (зона достатньої водності), а другий – власне на водотоці, нижче антропогенно навантаженої ділянки с. Підгір'я – м. Первомайськ і в зоні Степу (зона недостатньої водності). Результати оцінки якості води середньої ділянки р. Південний Буг за екологічними і гігієнічними критеріями подано в табл. А.2.

Блок органолептичних показників. Якість води в Ладижинському водосховищі в районі водозабору м. Ладижин була гіршою за запахом і кольоровістю, ніж у водотоці в районі водозабору м. Южноукраїнськ (табл. А.2). Так, якщо у першому пункті ці показники за найгіршими їх значеннями характеризувалися 3 балами (3 клас) і 48 градусами (2 клас) відповідно, то в другому відповідали 2 балам (2 клас) і 27 градусам (2 клас). Каламутність при цьому залишалася майже на одному рівні – біля (8,1–13,3) мг/дм³ (1 клас). Отже, порівняно з органолептичними показниками якості води для верхньої ділянки (табл. А.1), середня ділянка має в 2–3 рази нижчу кольоровість і в 5–6 разів меншу каламутність.

Сухий залишок (мінералізація) річкових вод тут мав більш виражену тенденцію до збільшення з півночі на південь, порівняно з верхньою ділянкою: на Ладижинському водосховищі – 394,0 мг/дм³ за найгіршими і 350,0 мг/дм³ за середніми значеннями (1 клас), а в районі питного водозабору м. Южноукраїнськ

вже 471,0 та 447,6 мг/дм³ (2 клас). Відповідно прослідковувалося збільшення вмісту сульфатів, хлоридів і магнію: від 56,4 до 78,8 мг/дм³ (2 клас), від 42,0 до 56,7 мг/дм³ (2 клас) і від 26,7 до 42,6 мг/дм³ (від 2 до 3 класу). Також зросла загальна жорсткість і лужність води. Якщо в Ладижинському водосховищі їх найгірші величини становили 4,9 і 4,3 ммоль/дм³ (2 і 3 класи), то на водотоці біля м. Южноукраїнськ вони зросли до 6,4 і 6,0 ммоль/дм³ відповідно (3 клас).

Тип хімічного складу води середньої ділянки Південного Бугу за найгіршими величинами переважаючих аніонів і катіонів варіював від класу гідрокарбонатних вод кальцієвої групи в районі питного водозабору м. Ладижин (C_{III}^{Ca}) до класу гідрокарбонатних вод натрієво-магнієво-кальцієвої групи в районі питного водозабору м. Южноукраїнськ ($C_{II}^{Na,Mg,Ca}$). Отже, тип хімічного складу води у першому пункті спостережень подібний до типу води верхньої ділянки Південного Бугу, а у другому – відчувається вплив гирлової частини і мінералізованих приток.

На відміну від верхньої ділянки Південного Бугу з повільною течією, заболоченими заплавами і напруженим кисневим режимом річкових вод, на середній ділянці долина ріки утворює каньйони із звивистим, кам'янистим, порожистим річищем глибиною іноді понад 2,5 м, що говорить про відносно непогану аерацію водних мас. У районі споруджених водосховищ цей процес дещо сповільнений. Проте Ладижинське водосховище, яке створене у 1964 р. і є найбільшим на даній ділянці Південного Бугу, має каньйоноподібну форму, особливо у верхній частині, і кращий кисневий режим, ніж те ж Сабарівське водосховище. Тому вміст розчиненого кисню і насичення води киснем в обох пунктах спостережень на середній ділянці річки за найгіршими значеннями відповідали (6,0–6,9) мг О₂/дм³ та (79–83) % (3 клас якості), а за середніми – (9,1–9,3) мг О₂/дм³ та (88–95) % (1 і 2 класи якості).

Величина водневого показника (рН) води Ладижинського водосховища в районі питного водозабору м. Ладижин не перевищувала 8,02 один. (2 клас), а на водотоці поблизу водозабору м. Южноукраїнськ становила 8,50 один. (3 клас).

Вміст біогенних речовин в двох пунктах спостережень представлений порізно. Більші концентрації азоту амонійного спостерігалися у воді Ладижинського водосховища – до 0,55 мг N/дм³ (3 клас), а у водотоці вони не перевищували 0,15 мг N/дм³ (2 клас). В той же час вміст азоту нітритного, фосфору фосфатів і, особливо, азоту нітратного вищий саме у воді основного русла Південного Бугу поблизу м. Южноукраїнськ: 0,042 мг N/дм³, 0,200 мг P/дм³ і 1,26 мг N/дм³ відповідно (3 і 4 класи). Якщо порівняти з верхньою ділянкою, то тут відмічено менше забруднення азотом амонійним і нітритним, проте дещо більше – азотом нітратним і фосфором фосфатів.

Вміст органічної речовини на середній ділянці також значно менший, ніж на верхній. Як видно з результатів табл. А.2, для Ладижинського водосховища був характерний нижчий вміст органічних речовин за ПО і ХСК: 7,2 і 5,7 мг O/дм³ та 23,3 і 19,2 мг O/дм³ (2 клас) за найгіршими і середніми значеннями відповідно, а для водотоку поблизу м. Южноукраїнськ – за БСК_п: 4,2 і 1,9 мг O₂/дм³ (3 і 2 класи).

До складу домінуючого комплексу фітопланктону на середній ділянці р. Південний Буг входять представники зелених (44,4 %) і діатомових (22,8 %) водоростей поряд з однаковою кількістю синьо-зелених і евгленових (10,8 і 10,4 %) [315–317]. Пік розвитку фітопланктону припадає на липень-серпень. За результатами досліджень, представлених в табл. 3, прослідкована динаміка збільшення чисельності і біомаси фітопланктону вниз за течією. Чисельність фітопланктону зросла від 20,0 тис. кл./дм³ за найгіршими і 6,6 тис. кл./дм³ за середніми величинами в Ладижинському водосховищі (2 і 1 класи) до 40,8 і 32,8 тис. кл./дм³ на водотоці (2 клас). Варто зазначити, що чисельність фітопланктону в даному місці формується переважно представниками синьо-зелених і зелених водоростей. Біомаса фітопланктону змінювалася від 6,0 до 8,0 мг/дм³ за найгіршими значеннями (3 клас) і від 3,5 до 5,7 мг/дм³ за середніми (2 і 3 класи) відповідно.

Патогенні кишкові найпростіші і кишкові гельмінти у воді середньої ділянки Південного Бугу в районі репрезентативних питних водозаборів протягом літа-осені 2009–2012 рр. не виявлено (1 клас якості).

У літньо-осінній період 2009–2012 рр. у воді середньої ділянки річки, як і на верхній ділянці, найгірші і середні значення ^{90}Sr та ^{137}Cs відповідали 1 класу якості.

Вміст токсикологічних показників у воді середньої ділянки р. Південний Буг в районі репрезентативних питних водозаборів на протязі літа-осені 2009–2012 рр. характеризувався за найгіршими (максимальними) значеннями в цілому від 1 до 4 класів якості, а саме:

1 клас – нікель (м. Ладижин);

2 клас – алюміній, марганець та хром (VI) (м. Ладижин); цинк, феноли, нафтопродукти, СПАР (м. Южноукраїнськ);

3 клас – залізо загальне, марганець, мідь, нікель та хром (VI) (м. Южноукраїнськ); нафтопродукти і СПАР (м. Ладижин);

4 клас – мідь (м. Ладижин).

Виконана оцінка якості води верхньої і середньої ділянок р. Південний Буг у районі репрезентативних питних водозаборів за екологічними і гігієнічними критеріями дозволила встановити перелік пріоритетних показників якості води. Під пріоритетними показниками якості води джерел питного водопостачання автори розуміють перелік і підвищений вміст окремих показників, які є переважаючими для даного водного джерела і потребують застосування спеціальних технологічних прийомів при підготовці високоякісної питної води на водопровідних станціях. Виділяти пріоритетні показники окремо по 2 ділянкам, відповідно до того, як виконувалася оцінка, вважаємо недоцільним, оскільки перелік буде майже ідентичним, а розрізняються у деяких випадках лише значення показників.

Встановлено, що пріоритетними показниками для обох ділянок у найнапруженіший період року (літньо-осіння межень) є:

а) у блоці органолептичних показників – запах, кольоровість (на середній ділянці в меншій мірі, ніж на верхній) і каламутність. Вода р. Південний Буг має досить високу кольоровість на фоні відносно низької каламутності, що характеризує її як малокаламутну, середньозабарвлену [318]. Саме це співвідношення суттєво ускладнює процес очищення води;

б) у блоці загальносанітарних хімічних показників:

1) вміст органічних речовин – найгірші і середні значення ПО, ХСК і БСК_п відповідали 4 класу;

2) вміст біогенних речовин оцінювався за найгіршими і середніми величинами азоту амонійного і нітритного 4 і 3 класами, а за азотом нітратним і фосфором фосфатів – 3 і 2 класами відповідно;

3) загальна жорсткість, лужність і величина рН знаходилися в межах 3 класу;

в) у блоці гідробіологічних показників за пріоритетні прийнято чисельність і біомасу фітопланктону, найгірші значення яких оцінювалися 4 класом, а середні – 3 класом. Варто зазначити, що «цвітіння» води, тобто масовий розвиток фітопланктону обумовлює цілий комплекс проблем при водопідготовці. Наприклад, в Сабарівському водосховищі (верхня ділянка) розвиток фітопланктону складав понад 180 тис. кл./дм³ в пік цвітіння. Крім того, спостерігається чітка тенденція «розтягнення цвітіння в часі» (протягом 5–6 місяців року). Як наслідок процесу евтрофікації – поява неприємного запаху (3 бали і більше) та зеленуватого кольору води, погіршення кисневого балансу водойми (0,6 мг О₂/дм³) (табл. А.1). Підвищення біомаси водоростей у підсумку призводить до надходження у воду органічних, у тому числі і токсичних речовин – продуктів розкладу при відмиранні водоростей, а також появи високих концентрацій біогенних речовин і т.д.;

г) у блоці мікробіологічних показників за пріоритетні прийнято загальні коліформи (індекс БГКП) (4 і 3 класи);

д) у блоці токсикологічних показників хімічного складу води пріоритетними були залізо загальне, марганець, нафтопродукти і СПАР (2 та 3 класи).

Виявлені пріоритетні показники є визначальними при аналізі сучасних методів кондиціювання і вибиранні прогресивних способів отримання високоякісної питної води на очисних спорудах репрезентативних питних водозаборів в басейні р. Південний Буг при коригуванні технології водопідготовки залежно від класу якості води джерела водопостачання.

За основу для подальшого розроблення пропозицій щодо коригування існуючої технології водопідготовки, яка, як правило, є класичною двоступеневою, і визначенні перспективних способів кондиціювання для одержання високоякісної питної води автори рекомендують використовувати технологічні вимоги до методів обробляння природної води залежно від класу якості [238] та вимог [318]. На перспективу для обробляння води 2 і 3 класів якості потрібно до існуючих технологій додатково застосувати:

а) кондиціювання за органолептичними показниками (запах, кольоровість, каламутність), яке передбачає корегування не тільки цих показників, але й поглиблене вилучення розчинених органічних речовин, в першу чергу природних (ПОР). Залежно від якості вихідної води пропонується застосування аерування, окиснення, біологічне передочищення в природних умовах, поєднання попереднього окиснення з наступним коагулюванням-флокулюванням, контактне коагулювання, озонування з наступною біосорбцією на біологічно активованому вугіллі (БАВ); мембранне фільтрування, повільне фільтрування, які дозволять досягти необхідних нормативних вимог до води питної не тільки за органолептичними показниками, але і за показниками вмісту органічних речовин токсичної дії (нафтопродуктів і СПАР). Вибір технології і послідовності технологічних операцій визначається для конкретного місця водозабору з урахуванням існуючих технологічних споруд;

б) кондиціювання за вмістом азоту амонійного, нітритного і нітратного рекомендується проводити в умовах попереднього біологічного очищення води в

природних резервуарах або крізь біологічно активоване вугілля чи повільні фільтри. При великому вмісті сполук азоту доцільно використовувати ANAMMOX-процеси з іммобілізацією анаммох-бактерій на штучному завантаженні споруд, мембранне фільтрування або іонний обмін. Метод кондиціювання води залежить від потужності станції водопідготовки, концентрації забруднюючих домішок, наявності діючих очисних споруд;

в) кондиціювання за фосфором фосфатів зводиться до часткового їх вилучення в процесах природного очищення, коагулювання, біосорбції. При значному вмісті фосфору можуть бути застосовані сорбція, фільтрування через активований оксид алюмінію або обробляння вапном;

г) кондиціювання за мікробіологічними і гідробіологічними показниками рекомендується здійснювати наступними методами: фітопланктон – мікропроціджування, мікрофільтрація, попереднє хлорування з наступним коагулюванням-флокулюванням або напірним реагентним флотуванням; мікробіологічні показники – знезараження (хлор, гіпохлорит, діоксид хлору, хлорамін), бактерицидне опромінювання, нанофільтрація;

д) кондиціювання за вмістом заліза і марганцю вимагає в першу чергу підбирання раціональних технологічних режимів попереднього окиснення води і коагулювання-флокулювання при очищенні води від органічних речовин. Ці методи обробки води дозволять одночасно досягти вилучення з води заліза і марганцю. При недостатній ефективності запропонованих заходів рекомендується додаткове фільтрування крізь модифіковані сорбенти, клиноптилолітові фільтри, модифіковану гранітну чи мармурову крихту, нанофільтрація;

е) для показників якості води, що відповідають 4 класу, у разі економічної доцільності рекомендується використовувати весь комплекс заходів, перелічених вище. При цьому витрати реагентів, час перебування води в очисних спорудах збільшують відповідно до технологічних вимог і можливостей використання води 4 класу.

2. Оцінка якості води підземних джерел питного водопостачання Вінницької обл.

Виконана оцінка якості води за блоком органолептичних показників характеризувала підземну воду тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію Вінницького району за блоковим індексом як «відмінну», дуже чисту з ухилом до класу «доброї», чистої води бажаної якості ($I_{I \text{ найг. і сер.}} = 1,5$, клас 1, підклас 1 (2)), що обумовлено 2 класом за каламутністю і присмаком (табл. 1). Однак їх значення не перевищували нормативні вимоги до питної води і, відповідно, не потребували спеціальних технологічних прийомів кондиціювання.

Таблиця 1 – Оцінка якості підземної води тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію Вінницького району за блоком органолептичних показників

Показник якості води	Одиниці вимірювання	Відповідність нормативним вимогам [238]			
		Найгірші значення показника		Середні значення показника	
		величина	клас якості	величина	клас якості
Запах	бали	0	1	0	1
Присмак	бали	1	2	1	2
Кольоровість	градуси	8	1	5	1
Каламутність	мг/дм ³	1,0	2	0,5	2
Інтегральний блоковий індекс (I_I):		1,5		1,5	

Результати оцінки якості води за блоком загальносанітарних хімічних показників (табл. А.3) характеризували підземну воду репрезентативної ділянки Вінницького району за найгіршими значеннями блокового індексу ($I_{II \text{ найг.}} = 1,7$, клас 2, підклас 1–2) як перехідну за якістю від «відмінної», дуже чистої до «доброї», чистої, а за середніми – як «відмінну», дуже чисту з ухилом до класу «доброї», чистої води бажаної якості ($I_{II \text{ сер.}} = 1,5$, клас 1, підклас 1(2)). У цілому

вода за хімічним складом гідрокарбонатна кальцієвого типу:

$$M_{0,426} \frac{HCO_3 88SO_4^{2-} 6Cl9)}{Ca56Mg31(Na + K)11}.$$

У цьому блоці чітко виділялися пріоритетні показники, які потребували коригування їх значень у будь-якому випадку: загальна лужність і жорсткість (у певній мірі вміст магнію і, відповідно, кальцію). Для цього підходять відомі методи кондиціювання, які на сьогодні використовують на водоочисних станціях.

Гігієнічний аспект в оцінці підземних джерел питного водопостачання був представлений двома блоками показників якості води: блоком мікробіологічних і блоком паразитологічних показників. Було відмічено, що за весь період спостережень лише значення загального мікробного числа (ЗМЧ) відносилися до 2 класу якості (до 26 КУО/см³), в той час як загальні коліформи (індекс БГКП), термостабільні кишкові бактерії (індекс ТКБ), патогенні ентеробактерії, коліфаги, патогенні кишкові найпростіші і кишкові гельмінти були відсутні, що відповідало 1 класу якості. За найгіршими і середніми величинами блокових індексів (I_{IV} та $I_V=1,0$, клас 1, підклас 1) підземна вода характеризувалася як «відмінна», дуже чиста за якістю і повністю задовольняла нормативи для питної води.

Враховуючи природні умови формування підземної води тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію, близько 25 % артезіанських свердловин Вінничини мають протоколи дослідження води на природні радіонукліди – ²²²Rn, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra та природну суміш ізотопів урану [299]. Тому показники блоку радіаційної безпеки підлягають постійному контролю.

Як видно з табл.2, за блоком показників радіаційної безпеки досліджувана вода відповідала 1 класу якості за вмістом. Відповідно за інтегральним блоковим індексом ($I_{VI} = 1,0$, клас 1, підклас 1) підземна вода була «відмінною», дуже чистою за якістю і повністю задовільняла нормативні вимоги до питної води.

Таблиця 2 – Оцінка якості підземної води тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію Вінницького району за блоком показників радіаційної безпеки

Показник якості води	Одиниці вимірювання	Відповідність нормативним вимогам [238]			
		Найгірші значення показника		Середні значення показника	
		величина	клас якості	величина	клас якості
^{90}Sr	Бк/дм ³	<1	1	<1	1
^{137}Cs	Бк/дм ³	<2	1	<2	1
U	мг/дм ³	0,025	1	0,008	1
^{226}Ra	Бк/дм ³	0,068	1	0,045	1
^{222}Rn	Бк/дм ³	81,4	1	65,5	1
Інтегральний блоковий індекс (I_{VI}):		1,0		1,0	

Блок токсикологічних показників хімічного складу води (табл. А.4) характеризував підземну воду тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію Вінницького району за інтегральним блоковим індексом ($I_{\text{Пнайг.}} = 1,8$ та $I_{\text{Псер.}} = 1,6$, клас 2, підклас 1–2) як перехідну за якістю від «відмінної», дуже чистої до «доброї», чистої. Пріоритетними показниками в цьому блоці, відповідно до класу якості, були залізо загальне (4 клас за найгіршими і 3 – за середніми значеннями) і супутній йому марганець (3 клас).

Варто зазначити, що ряд токсикологічних показників не відповідав нормативам для питної води і потребував спеціальних прийомів кондиціонування, хоча їх природний вміст був невисоким – 2 клас якості. Так вміст алюмінію перевищував норматив в 1,5, а нікелю – в 1,25 разів за найгіршими значеннями, вміст свинцю – в 2 і в 1,5 разів за найгіршими і середніми значеннями відповідно. На перспективу для оброблення води за вмістом цих показників запропоновано застосувати коагуляцію – флокуляцію, відстоювання, фільтрування; контактну коагуляцію; нанофільтрацію; сорбцію на селективних сорбентах.

Що стосується заліза, то його кількість необхідно зменшити в 3,6 і 2 рази за найгіршими і середніми значеннями відповідно (до 1000 мкг/дм³). При цьому вміст марганцю фактично досягав верхньої межі нормативу для питної води (500 мкг/дм³). Варто зазначити, що вказані нормативні величини діють до 1 січня 2020 р. в окремих випадках, пов'язаних з особливими природними умовами та технологією підготовки питної води, що не дозволяє довести якість питної води до жорсткішого нормативу (200 мкг/дм³ для заліза загального та 50 мкг/дм³ для марганцю). Відповідно вміст заліза буде необхідно зменшувати в 17,8 та 10 разів за найгіршими і середніми значеннями, а марганцю – в 9 та 6,8 разів. Тому для видалення цих компонентів варто розглядати застосування сильних окисників з утворенням гідроксидів, коагуляцію, фільтрування, у тому числі фільтрування через модифіковані сорбенти, нанофільтрацію, сорбцію на активованому вугіллі, силікагелі, гранітній та мармуровій крихтах тощо.

Таблиця А.1 – Оцінка якості води верхньої ділянки р. Південний Буг у районі репрезентативних питних водозаборів за гігієнічними та екологічними критеріями в період літньо-осінньої межени згідно [238]

Показники якості води	Одиниці вимірювання	м. Хмільник, питний водозабір				м. Вінниця, питний водозабір			
		Найгірші значення		Середні значення		Найгірші значення		Середні значення	
		величина	клас якості	величина	клас якості	величина	клас якості	величина	клас якості
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Органолептичні показники									
Запах	бали	3	3	3	3	3	3	2	2
Кольоровість	градуси Pt-Co шкали	60	2	36	2	90	3	77	2
Каламутність	мг/дм ³	59,4	2	19,6	1	21,7	2	11,7	1
II. Загальносанітарні хімічні показники									
Сухий залишок	мг/дм ³	411,0	2	343,7	1	453,0	2	389,6	1
Сульфати	мг/дм ³	54,6	2	28,9	1	69,6	2	40,0	2
Хлориди	мг/дм ³	34,0	2	25,0	1	34,0	2	30,3	2

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Магній	мг/дм ³	42,0	3	24,0	2	32,3	3	21,0	2
Водневий показник	одиниці рН	8,90	4	8,21	3	8,50	3	8,12	3
Жорсткість загальна	ммоль/дм ³	5,7	3	4,6	2	5,8	3	4,5	2
Лужність	ммоль/дм ³	5,1	3	4,2	3	4,6	3	3,9	2
Азот амонійний	мг N/дм ³	0,97	3	0,46	3	1,12	4	0,57	3
Азот нітритний	мг N/дм ³	0,055	4	0,022	3	0,116	4	0,019	3
Азот нітратний	мг N/дм ³	1,00	3	0,39	2	0,95	3	0,35	2
Фосфор фосфатів	мг P/дм ³	0,196	3	0,091	3	0,173	3	0,072	3
Розчинений кисень	мг O ₂ /дм ³	4,2	4	8,2	1	0,6	4	7,1	2
Насичення води киснем	%	47	4	85	2	30	4	77	3
Перманганатна окиснюваність	мг O/дм ³	15,8	4	10,3	3	27,9	4	17,5	4

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Біхроматна окиснюваність (ХСК)	мг О/дм ³	33,0	3	21,7	2	50,0	4	34,1	3
БСК _п	мг О ₂ /дм ³	10,2	4	6,5	3	12,3	4	8,0	4
III. Гідробіологічні показники									
Чисельність фітопланктону	тис. кл./дм ³	46,9	2	12,4	2	188,8	4	51,7	3
Біомаса фітопланктону	мг/дм ³	8,5	3	3,3	2	20,9	4	7,1	3
IV. Мікробіологічні показники									
Загальне мікробне число (ЗМЧ)	КУО/см ³	1280	3	659	2	950	2	599	2
Загальні коліформи (лактозопозитивні бактерії), індекс БГКП	КУО/дм ³	220000	4	78335	4	46000	4	8786	3

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V. Паразитологічні показники									
Число патогенних кишкових найпростіших	клітини, цисти/ 50 дм ³	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1
Число кишкових гельмінтів	клітини, яйця, личинки/ 50 дм ³	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1
VI. Показниками радіаційної безпеки									
Стронцій-90 (⁹⁰ Sr)	Бк/дм ³	0,16	1	0,11	1	0,17	1	0,12	1
Цезій-137 (¹³⁷ Cs)	Бк/дм ³	0,11	1	0,04	1	0,09	1	0,04	1
VII. Токсикологічні показники хімічного складу води (пріоритетні)									
Неорганічні									
Алюміній	мкг/дм ³	160,0	2	58,8	2	100,0	2	46,7	1

Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Залізо загальне	мкг/дм ³	500,0	3	300,7	3	350,0	3	79,0	2
Кадмій	мкг/дм ³	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1
Марганець	мкг/дм ³	160,0	3	108,0	3	280,0	3	105,0	3
Миш'як	мкг/дм ³	<10,0	2	<10,0	2	<10,0	2	<10,0	2
Мідь	мкг/дм ³	20,0	2	16,0	2	<20,0	2	<20,0	2
Молібден	мкг/дм ³	<2,5	2	<2,5	2	<2,5	2	<2,5	2
Нікель	мкг/дм ³	<10,0	1	<10,0	1	<10,0	1	<10,0	1
Ртуть	мкг/дм ³	<0,2	1	<0,2	1	<0,2	1	<0,2	1
Свинець	мкг/дм ³	<0,5	1	<0,5	1	<0,5	1	<0,5	1
Фториди	мкг/дм ³	220,0	1	186,0	1	190,0	1	173,0	1
Хром (VI)	мкг/дм ³	<4,0	1	<4,0	1	<10,0	2	<10,0	2
Цинк	мкг/дм ³	<5,0	1	<5,0	1	<5,0	1	<5,0	1
Органічні									
Нафтопродукти	мкг/дм ³	80,0	3	29,0	2	89,0	3	38,0	2
СПАР	мкг/дм ³	80,0	3	38,3	2	50,0	2	29,0	2
Феноли леткі	мкг/дм ³	3,0	2	0,3	1	<1,0	1	<1,0	1

Таблиця А.2 – Оцінка якості води середньої ділянки р. Південний Буг у районі репрезентативних питних водозаборів за гігієнічними та екологічними критеріями в період літньо-осінньої межени згідно [238]

Показники якості води	Одиниці вимірювання	р. Південний Буг (Ладижинське водосховище) – с. Маньківка, питний водозабір м. Ладижин				р. Південний Буг – с. Олексіївка, питний водозабір м. Южноукраїнськ			
		Найгірші значення		Середні значення		Найгірші значення		Середні значення	
		величина	клас якості	величина	клас якості	величина	клас якості	величина	клас якості
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Органолептичні показники									
Запах	бали	3	3	3	3	2	2	1	2
Кольоровість	градуси Рт-Со шкали	48	2	33	2	27	2	20	2
Каламутність	мг/дм ³	8,1	1	5,0	1	13,3	1	2,9	1
II. Загальносанітарні хімічні показники									
Сухий залишок	мг/дм ³	394,0	1	350,0	1	471,0	2	447,6	2
Сульфати	мг/дм ³	56,4	2	35,6	1	78,8	2	64,5	2
Хлориди	мг/дм ³	42,0	2	37,8	2	56,7	2	44,3	2

Продовження табл. А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Магній	мг/дм ³	26,7	2	20,8	2	42,6	3	29,8	2
Водневий показник	одиниці рН	8,02	2	7,71	2	8,50	3	8,29	3
Жорсткість загальна	ммоль/дм ³	4,9	2	4,3	2	6,4	3	5,5	3
Лужність	ммоль/дм ³	4,2	3	3,6	2	6,0	3	4,9	3
Азот амонійний	мг N/дм ³	0,55	3	0,25	2	0,15	2	0,05	1
Азот нітритний	мг N/дм ³	0,028	3	0,014	3	0,042	3	0,009	2
Азот нітратний	мг N/дм ³	0,88	3	0,35	2	1,26	4	0,72	3
Фосфор фосфатів	мг Р/дм ³	0,196	3	0,075	3	0,200	3	0,127	3
Розчинений кисень	мг О ₂ /дм ³	6,0	3	9,1	1	6,9	3	9,3	1
Насичення води киснем	%	79	3	88	2	83	3	95	2
Перманганатна	мг О/дм ³	7,2	2	5,7	2	9,9	2	8,0	2

окиснюваність									
---------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Продовження табл. А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Біхроматна окиснюваність (ХСК)	мг О/дм ³	23,3	2	19,2	2	35,0	3	23,5	2
БСК _п	мг О ₂ / дм ³	9,0	4	6,1	3	4,2	3	1,9	2
III. Гідробіологічні показники									
Чисельність фітопланктону	тис. кл./дм ³	20,0	2	6,6	1	40,8	2	32,8	2
Біомаса фітопланктону	мг/дм ³	8,0	3	3,5	2	6,0	3	5,7	3
V. Паразитологічні показники									
Число патогенних кишкових найпростіших	клітини, цисти/ 50 дм ³	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1
Число кишкових гельмінтів	клітини, яйця, личинки/	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1	відсутність	1

	50 дм ³								
--	--------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Продовження табл. А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VI. Показниками радіаційної безпеки									
Стронцій-90 (⁹⁰ Sr)	Бк/дм ³	0,16	1	0,11	1	0,32	1	0,16	1
Цезій-137 (¹³⁷ Cs)	Бк/дм ³	0,11	1	0,04	1	0,22	1	0,07	1
VII. Токсикологічні показники хімічного складу води (пріоритетні)									
Неорганічні									
Алюміній	мкг/дм ³	<100,0	2	<100,0	2	<100,0	2	<100,0	2
Залізо загальне	мкг/дм ³	162,0	3	136,3	3	343,0	3	240,0	3
Марганець	мкг/дм ³	40,0	2	22,5	2	139,0	3	71,0	2
Мідь	мкг/дм ³	90,0	4	54,0	4	30,0	3	6,0	2
Нікель	мкг/дм ³	9,0	1	7,0	1	85,0	3	36,0	2
Хром (VI)	мкг/дм ³	<10,0	2	<10,0	2	13,0	3	<10,0	2
Цинк	мкг/дм ³	20,0	2	10,0	2	71,0	2	45,0	2
Органічні									

Нафтопродукти	мкг/дм ³	87,3	3	30,0	2	10,0	2	10,0	2
СПАР	мкг/дм ³	80,0	3	47,0	2	50,0	2	24,0	2
Феноли леткі	мкг/дм ³	1,0	2	<1,0	1	1,0	2	<1,0	1

Табл. А.3 – Оцінка якості підземної води тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію Вінницького району за блоком загальносанітарних хімічних показників згідно

Показники якості води	Одиниці вимірювання	Відповідність нормативним вимогам [238]				Нормативи для питної води згідно [22], не більше
		Найгірші значення показника		Середні значення показника		
		величина	клас якості	величина	клас якості	
1	2	3	4	5	6	7
Мінералізація	мг/дм ³	426,0	1	405,0	1	1000 (1500)
Сульфати	мг/дм ³	47,7	1	30,0	1	250 (500)
Хлориди	мг/дм ³	26,4	1	20,0	1	250 (350)
Магній	мг/дм ³	31,6	3	18,9	2	-
Жорсткість загальна	ммоль/дм ³	7,5	2	6,8	2	7,0 (10,0)
Лужність	ммоль/дм ³	6,9	4	6,3	3	-
Водневий показник	одиниці рН	7,50	2	7,25	2	6,5–8,5
Азот амонійний	мг N/дм ³	0,31	2	0,08	2	0,5 (2,6) (NH ₄ ⁺)
Азот нітритний	мг N/дм ³	0,009	1	0,002	1	0,5 (NO ₂ ⁻)

Продовження табл. А.3

1	2	3	4	5	6	7
Азот нітратний	мг N/дм ³	0,46	1	0,20	1	50 (NO ₃ ⁻)
Фосфор фосфатів	мг P/дм ³	0,010	1	0,006	1	3,5 (PO ₄ ³⁻)
Перманганатна окиснювальність	мг O/дм ³	3,7	1	2,2	1	5,0
Інтегральний блоковий індекс (I _{II}):		1,7		1,5		

Табл. А.4 – Оцінка якості підземної води тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію Вінницького району за блоком токсикологічних показників хімічного складу води (пріоритетних)

Показники якості води	Одиниці вимірювання	Відповідність нормативним вимогам [238]				Нормативи для питної води згідно [22], не більше
		Найгірші значення показника		Середні значення показника		
		величина	клас якості	величина	клас якості	
1	2	3	4	5	6	7
Неорганічні						
Алюміній	мкг/дм ³	300	2	190,0	2	200
Барій	мкг/дм ³	<100,0	1	<100,0	1	-
Берилій	мкг/дм ³	0,12	1	0,08	1	<0,2
Залізо загальне	мкг/дм ³	3560,0	4	1997,0	3	200 (1000)
Кадмій	мкг/дм ³	1,0	2	1,0	2	-
Кобальт	мкг/дм ³	10,0	2	5,0	1	100
Літій	мкг/дм ³	30,0	3	16,0	2	-
Марганець	мкг/дм ³	448,0	3	342,1	3	50 (500)
Миш'як	мкг/дм ³	9,0	1	5,0	1	10

1	2	3	4	5	6	7
Мідь	мкг/дм ³	17,2	4	7,4	4	1000
Молибден	мкг/дм ³	2,5	1	2,5	1	70
Нікель	мкг/дм ³	25,0	2	14,0	1	20
Ртуть	мкг/дм ³	<0,5	1	<0,5	1	0,5
Свинець	мкг/дм ³	20,0	2	15,0	2	10
Сурма	мкг/дм ³	<5,0	2	<5,0	2	5
Стронцій (стаб.)	мкг/дм ³	1200,0	1	780,0	1	7000
Талій	мкг/дм ³	<1,0	3	<1,0	3	-
Фториди	мкг/дм ³	580,0	1	387,0	1	1500
Хром (VI)	мкг/дм ³	4,6	1	3,6	1	50
Цинк	мкг/дм ³	30,0	1	17,6	1	1000
Органічні						
Нафтопродукти	мкг/дм ³	<1,0	1	<1,0	1	100
СПАР	мкг/дм ³	відсутність	1	відсутність	1	500
Феноли леткі	мкг/дм ³	відсутність	1	відсутність	1	1
Інтегральний блоковий індекс (I _{ВП}):		1,7		1,5		

