

ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ І МОЖЛИВОСТЕЙ ВИКОРИСТАННЯ ДИСПЕРГОВАНИХ БАЗАЛЬТІВ ТА ТУФІВ ІВАНДОЛИНСЬКОГО РОДОВИЩА РІВНЕНСЬКОЇ ОБЛАСТІ В ГАЛУЗІ ВОДООЧИЩЕННЯ

Віктор Мельничук¹, Юлія Трач², Василь Косінов³,
Магдалена Міхель⁴, Лідія Речек⁵

^{1,2,3}Національний університет водного господарства та природокористування
11, Соборна, м. Рівне, Україна, 33000

¹докт. геол. наук, професор, v.g.melnichuk@nuwm.edu.ua, orcid.org/0000-0002-8757-5899

² канд. тех. наук, y.p.trach@nuwm.edu.ua, orcid.org/0000-0002-3217-2451

³канд. тех. наук, доцент, v.p.kosinov@nuwm.edu.ua, orcid.org/0000-0003-1543-2511

^{4,5}Варшавський університет природничих наук

159, Новоурсинівська, м Варшава, республіка Польща, 02776

⁴доктор інженерії, magdalena_michel@sggw.pl, orcid.org/0000-0001-5147-7210

⁵доктор інженерії lidia_reczek@sggw.pl, orcid.org/0000-0003-1712-7465

DOI: 10.32347/2524-0021.2018.30.36-47

Анотація. Досліджено мінеральний склад базальтів та червоноколірних туфів Іванодолинського родовища Рівненської області. До складу кожної гірської породи входять алюмосилікати, які володіють іонообмінними властивостями. Встановлено, що мінералоутворювачем базальтів є андезин (понад 90%), а туфи складаються із сапоніту (56%) та гематиту (17%). Кислу воду (рН < 6,5-7) без попередньої обробки для питних потреб, а також транспортувати системами водопостачання не можна, оскільки вона може спричинити корозійні процеси, які тягнуть за собою фінансові витрати на ремонтні роботи та заміну обладнання. В слабокислих підземних водах часто фіксують підвищені концентрації важких металів (ВМ). Вони є одні із найбільш небезпечних забруднень підземних вод. В роботі досліджено можливість використання диспергованих базальтів та туфів Іванодолинського родовища Рівненської області для вилучення іонів ВМ (на прикладі Mn^{2+}) та зменшення кислотності води. Вищу ефективність вилучення іонів Mn^{2+} показав червоноколірний туф.

Ключові слова: базальти; туфи; сорбція; марганець; рН; кислотність; підземні води.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

В слабокислих підземних водах часто фіксують підвищені концентрації важких металів (ВМ) [1, 2]. Вони є одними із найнебезпечніших забруднень підземних вод. Причиною наявності підвищених концентрацій ВМ у підземних водах може бути пов'язане з просочуванням у ґрунт недоочищених промислових стічних вод, неправильним використанням сільськогосподарських добрив, отрутохімікатів. Використання останніх не є рівномірним продовж року, тому якісному

та кількісному вмісту ВМ характерна сезонність [2]. Окрім антропогенного походження, наявність ВМ у підземних водах, впливають контактуючі водотривкі породи із водоносним горизонтом.

Одним із можливих способів вирішення проблеми наявності ВМ у підземних слабкислих водах та приведення її фізико-хімічного складу до питних норм, є використання природних іонообмінних матеріалів, таких як подрібнені базальти і вулканічні туфи. Використання природ-

них диспергованих сорбентів для очищення таких вод від ВМ та зменшення кислотності води дозволяє суттєво зменшити енергетичні затрати адсорбційних процесів [1].

Адсорбційна здатність диспергованих природних сорбентів пов'язана не тільки з великою питомою площею поверхні, але і з її енергетичним станом, тобто насиченістю активними центрами. Активна поверхня природного матеріалу може адсорбувати іони, завдяки розірваним зв'язкам на ребрах та торцевих частинах кристалів, що не утворюють суцільних двовимірних кисневих шарів.

АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Суттєвий внесок у вивчення природних мінеральних сорбентів, а саме алюмосилікатів, з точки зору можливості використання їх в галузі водоочищення, займаються вчені інституту колоїдної хімії НАН України, а також Ганзюк А. Я., Гулієва Н. М., Погрідний В. Т., Співак В. В. та інші [3, 4, 5, 6]. В їх працях викладено результати досліджень сорбційних властивостей як модифікованих, так і природних шаруватих (монтморилоніт, сапоніт) та каркасних (клинотилоліт) алюмосилікатів. Цими вченими було досліджено фізико-хімічний склад сапонітових туфів Ташківського та Варварівського родовищ Хмельницької області. Базальтові туфи Рівненської області Володимирецького і Костопільського районів, які є супроводжувальною породою при видобутку базальтів, були певною мірою вивчені і результати досліджень висвітлені численними працями Цимбалюк В.В. [7], Мельничук В.Г. на ін. [5, 10, 11].

Водоочисні властивості диспергованих (подрібнених) базальтів ще не досліджувались. У цього напрямку є значні перспективи. В процесі видобутку і переробки базальтової сировини значна її частина подрібнюється до пилуватої, піщаної та жорствяної фракцій і потрапляє у відвали. Ще більші об'єми диспергова-

них базальтів (мільйони тон) будуть накопичуватись в майбутньому в результаті вилучення з них самородної міді та супутніх благородних металів, прогнозні ресурси запаси яких нині підраховані для Південноріфалівського і Жирицького рудопроявів [10, 11].

Природні умови залягання і використання базальтів та туфів. Базальти (Б) та червоні туфи (ЧТ) на Рівненщині залягають шарами і разом складають трапову формацію нижнього венду, якій 550-600 млн. років. Досліджуване Івано-Долинське родовище – частина великого поля розвитку трапів, що охоплює територію Поділля, Волині, південного заходу Білорусі та південного сходу Польщі. За даними глибинного геологічного картування на території Рівненської області вони простежуються під мезозойсько-кайнозойськими відкладами вздовж західного схилу Українського щита (УЩ) і Поліської сідловини у вигляді смуги шириною до 10 км на глибинах від 5 до 250 м (рис. 1), звідки поступово занурюється на захід до глибин понад 4 км (свердловина Перемишляни).

На денну поверхню трапи виступають лише в кар'єрах базальтових родовищ Берестовець, Базальтове (Іванова Долина), Мидськ, Іванчі (рис. 1).

Базальти – це продукти швидкого застигання толейтового алюмосилікатного розплаву (магми), що вилілась із надр на поверхню і закам'яніла у вигляді лавових потоків і озер. Вони складені переважно з мікрокристалів плагіоклазу та меншої кількості піроксену, між якими в інтерстиціях знаходиться заміщене палагонітом або сапонітом змінене вулканічне скло.

Базальти на Рівненщині видобуваються численними кар'єрами з чотирьох родовищ в якості сировини для виробництва бруківки і шашки по ГОСТ 3529 і ГОСТ 3575, каменю бутового по МРТУ 21-33-67 і щебеню будівельного по ГОСТ 8267-64 і ще можуть використовуватись для виробництва базальтового утеплювача (РСТ 5020-80), штапельного волокна (РСТ 5021-80), мінеральної вати (ГОСТ

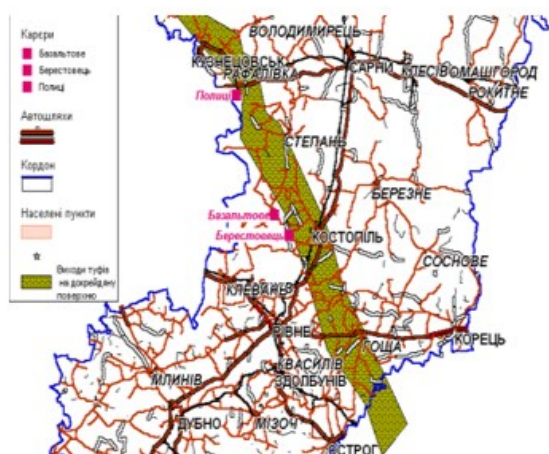


Рис. 1. Виходи трапів нижнього венду на мезозойсько-кайнозойську поверхню та в кар'єрах на території Рівненської області

Fig. 1. Outputs of the lower wendens traps on the Mesozoic-Cenozoic surface and in quarries in the Rivne region



Рис. 2. Базальти в стінках і червоні туфи в днищі кар'єру № 4 Іванодолинського базальтового родовища поблизу с. Базальтове Костопільського району Рівненської області

Fig. 2. Basalts in the walls and red tuffs in the bottom of the quarry № 4 of the Ivanodolinsky basalt deposit near the village. Basalt of the Kostopil district of the Rivne region

4640-76), відсіву при виробництві щебеню (ГОСТ 25607-83). При цьому значна частина базальтової сировини, диспергованої до пилюватої, піщаної та жорствяної фракції потрапляє у відвали.

Вулканічні туфи – це продукти гідротермально-метасоматричних перетворень вулканічного попелу, піску та тефроїдних вулканокластичних уламків від вулканічних вивержень базальтової магми. Вони містять значну кількість цеолітів та смектитів ряду монтморилоніт-сапоніт і проявляють цінні сорбційні та катіонообмінні властивості. Туфи в базальтових кар'єрах Рівненщини, як правило, не видобуваються, а у значній кількості складаються у відвали.

В розрізі Іванодолинського базальтового родовища родовища (рис. 2) знизу догори залягають: шари червоноколірних та строкатоколірних літо-вітрокластичних цеоліт смектитових туфів потужністю понад 60 м; базальти фанеритові та афанітові із стовпчастою окремістю, місцями вивітрені та змінені гідротермальними процесами (до 8...12 м); біла писальна крейда (до 5 м); четвертинні відклади (до 3 м).

Із базальтів у стінці кар'єру та червоних туфів, що складають його днище, було відібрано штуфні взірці вагою близько 1 кг. В подальшому взірці гірських порід були подрібнені до фракції менше 0,1 мм, а з них методом квартування взято проби вагою 100 г для визначення мінералогічного їх складу і водоочисних властивостей.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для вивчення можливостей використання гірських порід досліджуваного кар'єру для очищення води від важких металів (на прикладі Mn^{2+}) та зменшення її кислотності, обов'язковим було встановлення їх мінералогічного складу. Таке дослідження було проведено за допомогою полікристалічного дифрактометра X'Pert PRO MPD фірми PANalytical. СоК α -випромінювання отримували в результаті монохроматизації рентгенівських променів на графітовому монохроматрі. Вимірювання проводили в діапазоні від 5 до 90°. Безперервне сканування здійснювалося із кроком 0,0167°, час вимірю-

вання одного кроку становив 100,06 секунд. Фазовий аналіз проводився за допомогою програми HighScore Plus (версії 3.0e) компанії PANalytic та бази даних ICDD PDF-2 порошкових стандартів (версія 2009). Кількісний вміст окремих фаз у зразках визначали за допомогою методу RIR (відносної інтенсивності). Цей метод встановлює зв'язок між швидкістю рефлексу аналізованої фази та його масовою часткою в суміші. Він використовує експериментально визначені співвідношення інтенсивності для найсильніших брейгзійських піків у досліджуваній фазі та стандартному матеріалі. Похибка кількісної оцінки коливається в межах 1...2%.

Експериментальні дослідження вивчення можливості використання ЧТ та Б Іванодолинського кар'єру для зменшення кислотності води та вилучення іонів Mn^{2+} проводилися в статичних умовах при температурі 10°C та постійному встряхуванні на шутель-машині (150 об/хв). Розчини різних концентрацій Mn^{2+} готували із хлориду марганцю. Для приготування розчинів було взято дистильовану воду значення рН якої становило 5,85.

Розмір зерен ЧТ та Б не перевищував 0,1 мм, а їх концентрації становили 0,1 % та 0,2%. Після контакту досліджуваних матеріалів із іонами Mn^{2+} у воді утворювалися колоїдні часточки неорганічного походження. Вони заважали точному визначенню залишкової концентрації Mn^{2+} та визначенню сорбційної ємності досліджуваних гірських порід. Для осадження таких колоїдних часточок, необхідний об'єм розчину відбирали у спеціальні пробірки та поміщали до центрифуги. Вода перебувала у ній протягом 5 хвилин при 15000 об./хв. Визначення концентрацій Mn^{2+} у воді, після їх контакту із досліджуваними природними матеріалами, здійснювали на атомному спектрофотометрі, а рН та Eh води визначали іонміром.

Розрахунок сорбційної ємності іонів Mn^{2+} природними матеріалами розраховували за наступною формулою:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

де q_e – сорбційна ємність, мг/г; C_o, C_e – концентрація адсорбуючої речовини до та після сорбції, мг/дм³; V – об'єм водного розчину, дм³; m – маса сорбенту, г.

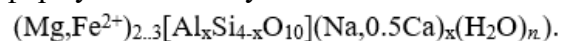
На дифрактограмах, які представлені на рис. 3 (червоний туф) та рис. 4 (базальт) зображено графіки: по осі X відображається кут повороту зразка із кроком 2Θ , по Y – інтенсивність відбивання зразком рентгенівського проміння. Результати досліджень, щодо визначення відсоткового мінералогічного складу Б представлено на рис. 5, а ЧТ – на рис. 6. Результати вимірювань низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту нами відображені у табл. 1.

Аналізуючи отримані дані, очевидним є те, що мінералогічний склад Б та ЧТ суттєво відрізняється між собою. Так наприклад, туфи Хмельницької області Ташківського та Варварівського кар'єрів детально досліджені [8, 10, 11]. Зовні вони схожі (верхні горизонти представлені зеленими туфами, а нижні ЧТ) на досліджувані Б та ЧТ Іванодолинського кар'єру Рівненської області. Проте мінералогічний та відсотковий склад суттєво відрізняються. Головна відмінність ЧТ Іванодолинського кар'єру – низький вміст анальциму (менше 5%), а Б – низький вміст сапоніту (менше 5%).

Враховуючи отримані результати досліджень, очевидним є те, що властивості Б та ЧТ, з точки зору можливості використання їх в галузі водоочищення, слід ґрунтовно досліджувати.

ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Домінуючий мінерал ЧТ досліджуваного кар'єру – сапоніт. Він відноситься до мінералів групи алюмосилікатів з високим вмістом магнію. Його узагальнена формула має наступний вигляд:



Це найважливіший клас мінералів, представники якого разом із кварцом складають 95% від маси земної кори.

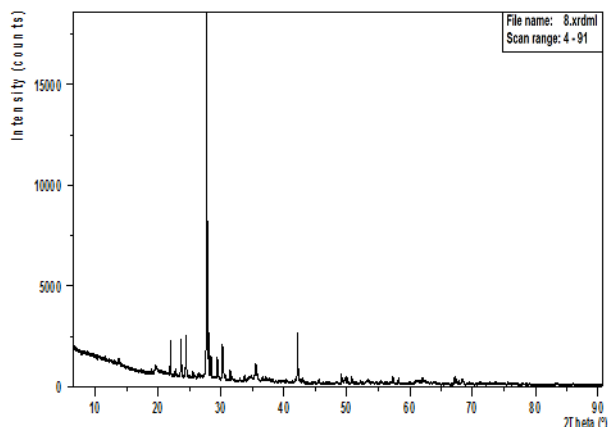


Рис. 3. Дифрограма базальту
Fig. 3. Differfrogam of basalt

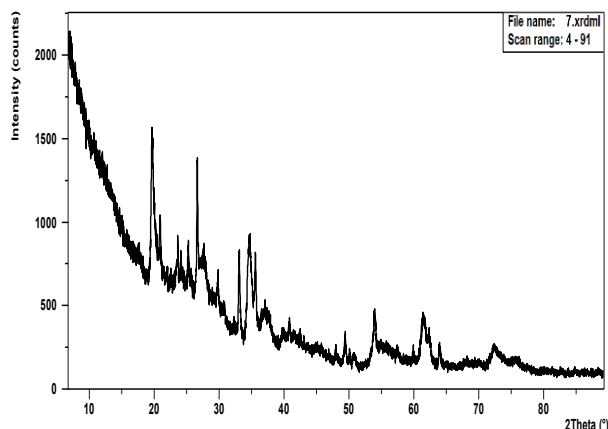


Рис. 4. Дифрограма червоного туфу
Fig. 4. Differfrogam of red tuff

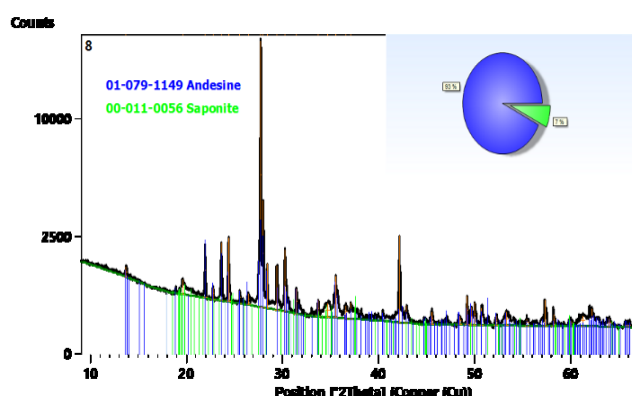


Рис.5. Фазовий аналіз базальту
Fig.5. Phase analysis of basalt

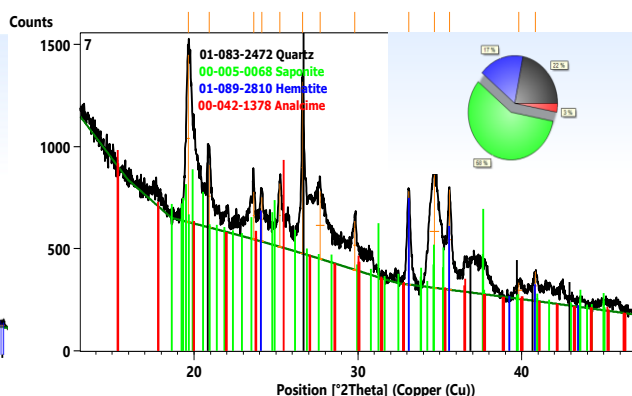


Рис.6. Фазовий аналіз червоного туфу
Fig.6. Phase analysis of red tuff

Табл. 1. Результати вимірювань низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту
Table 1. Results of measurements of low-temperature adsorption / desorption of nitrogen

Гірська порода	$S_{\text{ВЕТ}}$ (м ² /г)	$V_{\text{пор}}$ (см ³ /г)	$r_{\text{пор}}$ (нм)
червоний туф	79,3	0,113	2,76
базальт	28,6	0,0479	2,37

Алюмосилікати ділять за будовою кристалічної решітки на наступні підкласи: а) острівні; б) кільцеві; в) ланцюгові; г) стрічкові; д) шарові; е) каркасні. Сапоніт відноситься до шаруватих алюмосилікатів групи триоктаедричних магнієвих смектитів з відносно великими кристалічними ґратками. Загальна формула радикала шаруватих силікатів –

$[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$, в них Al^{3+} в октаедричному шарі майже повністю заміщений на Mg^{2+} , а Si^{4+} у кремній-кисневих тетраедрах частково заміщений на Al^{3+} . Кристалічна структура сапоніту є тришарова типу 2:1 – коли тетраедричні шари приєднані до обох сторін октаедричного шару. Між трьома шарами кристалічної решітки

може відбуватися ізоморфний обмін. Заряд поверхні сапоніту, в такому випадку, є негативний. Цей негативний заряд скомпенсований катіонами Ca^{2+} , Na^+ , K^+ . Потрапляючи у воду, сапоніт дисоціює на макроаніон та лужні і лужноземельні катіони [9, 21]. У просторі сапоніт має наступний вигляд (рис. 7)

Гематит, якого міститься 17% в ЧТ і який суттєво впливає на його властивості, має хімічну формулу Fe_2O_3 . Особливі властивості полягають у тому, що коли відносно нерозчинний гематит помістити у водний розчин електроліту, відбувається перегрупування іонів поверхні твердої фази і, як наслідок, утворюється електричний подвійний шар. Цей подвійний шар складається з одного шару поверхневого заряду та іншого шару анти-іонів. В залежності від значення рН водного середовища, чистий поверхневий заряд гематиту може бути позитивним, негативним або нульовим. Електричний подвійний шар, що розвивається на поділі систем гематиту/водного розчину, є результатом гідролізу поверхні самого гематиту, а потім рН-залежна дисоціація поверхневих гідроксидів.

Експериментально доведено, що гематит володіє високою сорбційною ємністю і спорідненістю до важких металів [13, 14, 15]. Осадження ВМ із гідроксидами заліза із підвищенням рН збільшується внаслідок зростання поверхневого негативного заряду. Крім того, вилучення ВМ на гідроксидах заліза може здійснюватися як завдяки фізичній сорбції, так і внаслідок утворення більш стійкого хімічного зв'язку шляхом заміщення водню в гідроксильній групі на іон важкого металу [20]. Вищеописаний процес відбувається на наступними схемами (рис.8):

У порівнянні із ЧТ Варварівського та Ташківського кар'єрів, у ЧТ Івано-Долинського кар'єру анальциму міститься дуже мало, приблизно 3%. Оскільки туфи є природними матеріалами, то відсотковий вміст мінералів може в певних межах коливатися. Тому при вивченні властивос-

тей природних матеріалів, з позиції можливості використання їх в галузі водоочищення, слід враховувати вплив всіх його складових [19].

Домінуючим мінералом в пробі Б Івано-Долинського родовища є андезин (понад 90%). Цей мінерал відноситься до групи трикліноедричного польового шпату (плагіоклази) і містить 55,5–62% кремнекислоти. Він складається з кремнекислоти, глинозему, натрію і кальцію, а по теорії польового шпату Чермака представляє ізоморфну суміш альбіта $\text{Na}[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8]$ (70–50%) з анортитом $\text{Ca}[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8]$ (30–50%). У більшості вивержених гірських порід вони є головними породоутворюючими мінералами.

Каркасна решітка андезину являє собою безперервний тривимірний каркас $(\text{SiAl})\text{O}_4$. Теоретичний склад андезину (An 30...50): Na_2O – 8,12...5,73; CaO – 6,30...10,38; Al_2O_3 – 24,82...28,30; SiO_2 – 60,76...55,59. Його хімічна формула – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Більшість польових шпатів, з хімічної точки зору, входить в потрібну систему $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Це натрієвий, калієвий і вапняний польові шпати. Мінерали, проміжні за складом між $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ і $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, називаються плагіоклазами. Плагіоклази - найбільш поширені польові шпати досліджуваних базальтів. В каркасі, між ланцюжками з кремнеалюмоокисневими тетраедрів, існують великі пустоти, в яких містяться іони Na^+ , K^+ і Ca^{2+} [9, 11, 12].

Аналізуючи отримані результати експериментальних досліджень та побудовані ізотерми сорбції іонів Mn^{2+} (рис. 9), то видно, що рівноважна сорбційна ємність Mn^{2+} ЧТ становить 6,2 мг/г, а Б – 2,5 мг/г. При визначенні рівноважної сорбційної ємності іонів Mn^{2+} при їх контакті із різними масами природних досліджуваних матеріалів в статичних умовах було отримано певну залежність. Вона показала, що в статичних умовах маса ЧТ та Б суттєво впливає на значення рівноважної сорбційної ємності іонів Mn^{2+} цими матеріалами.

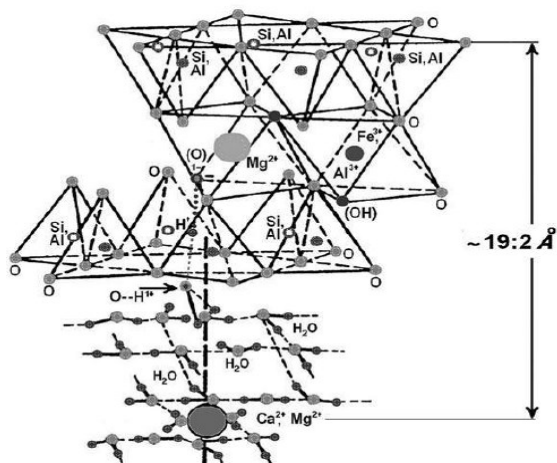


Рис. 7. Ідеалізована структура сапоніту
Fig. 7. Idealized structure of saponite

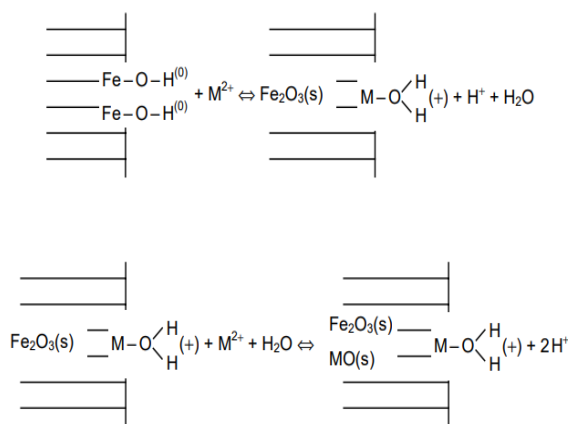


Рис. 8. Схема взаємодії гематиту із іонами важких металів у воді
Fig. 8. Scheme of interaction of hematite with heavy metal ions in water

Це, очевидно, пов'язано із тим, що при перемішуванні розчину із ЧТ та Б на шутель-машині, не вся поверхня природних матеріалів приймає участь у сорбції.

Таким чином, ретельне подрібнення ЧТ та Б та інтенсивне їх перемішування із водним розчином іонів Mn^{2+} дає можливість отримати вищий ефект вилучення даного ВМ при відносно невеликих витратах самих природних матеріалів.

Для вивчення кінетики зміни концентрації Mn^{2+} у воді ЧТ та Б в часі було приготовлено розчин Mn^{2+} із концентрацією 18,4 мг/дм³ для ЧТ і 9,8 мг/дм³ для Б. Такі концентрації Mn^{2+} було приготовлено для досліджень, виходячи із отриманих результатів побудованих ізотерм (рис. 9). Доза природних матеріалів становила 1 г/дм³ (0,1%). Отримані дані графічно зображені на рис. 10.

Згідно рис.10, при збільшенні часу контакту від 45 до 85 хв. концентрація Mn^{2+} не зменшувалась в обох випадках. Сорбційна рівновага настає приблизно одночасно після 50 хв. контакту. Ефективність вилучення Mn^{2+} досліджуваними природними матеріалами є різною. ЧТ виявився ефективнішим сорбентом ніж Б. Це пояснюється різницею механізму сорбції

Mn^{2+} досліджуваними природними матеріалами. Сапоніт, якого міститься в ЧТ (56%), вилучає Mn^{2+} із води за механізмом іонного обміну, а гематит, якого є (17 %) за схемою, яка наведена на рис.9. Б, який містить андезину понад 90% та сапоніту 7%, вилучає Mn^{2+} із води за іонообмінним механізмом.

Активна реакція (рН) та окисно-відновний потенціал (Еh) є узагальненими характеристиками водних середовищ, які використовуються для контролю за протіканням різноманітних хімічних реакцій при обробці води та створенні систем автоматизованого управління технологічними процесами очистки води. Характер зміни величини рН і Еh водного розчину, який містить іони Mn^{2+} залежить від природи досліджуваного матеріалу, який використовується як сорбент [16, 18]. Результати визначень рН і Еh графічно зображено на рис. 11, 12, 13. Як видно із рис. 11 ($\text{Eh}_{\text{поч}} = 302,2 \text{ В}$) при контакті розчину іонів Mn^{2+} із ЧТ та Б значення Еh водного розчину змінювалось не однаково. При контакті розчину іонів Mn^{2+} із ЧТ значення Еh зростало, а при контакті із Б – зменшувалося. Поясненням цього є різниця у мінералогічному складі природних матеріалів.

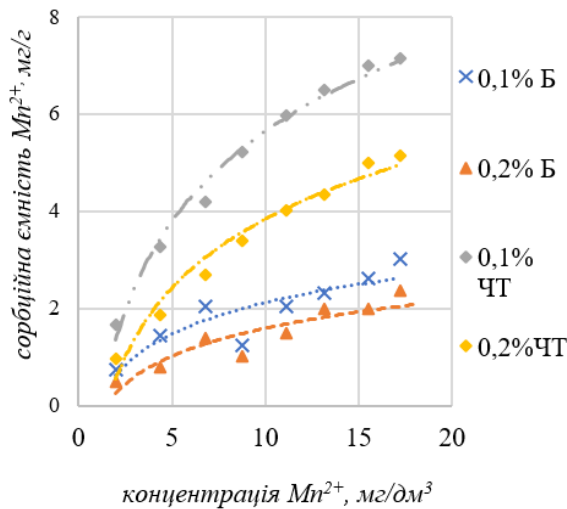


Рис.9. Ізотерми сорбції Mn^{2+} червоним туфом (ЧТ) та базальтом (Б)
Fig. 9. Isotherms of sorption of ions Mn^{2+} of red tuff and basalt

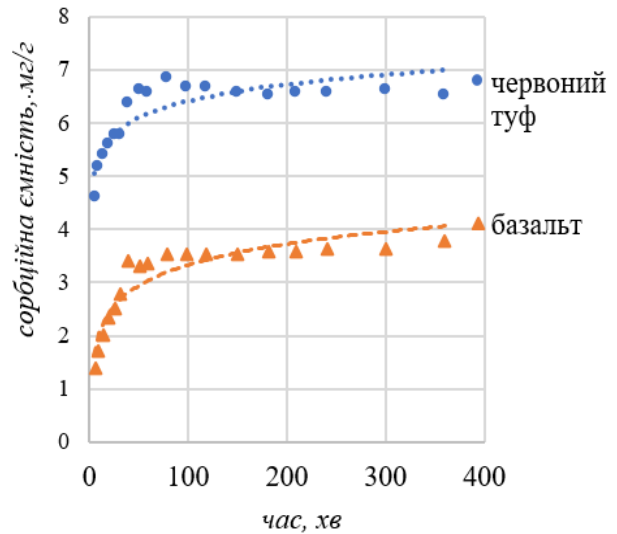


Рис.10. Кінетика сорбції іонів Mn^{2+} 0,1% червоним туфом та базальтом
Fig. 10. Kinetics of sorption of ions Mn^{2+} 0,1% of red tuff and basalt

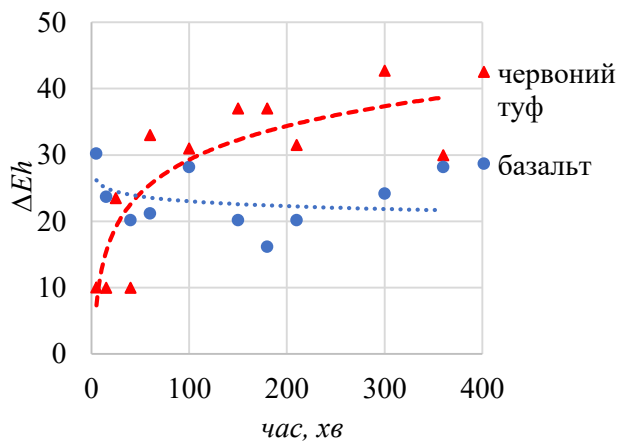


Рис.11. Залежність зміни Eh води ($Eh_{поч} = 302,2$ В) від виду 0,1 % гірської породи в часі
Fig.11. Dependence of change Eh of water ($Eh_{start} = 302,2$ V) from species of 0,1% rock species in time

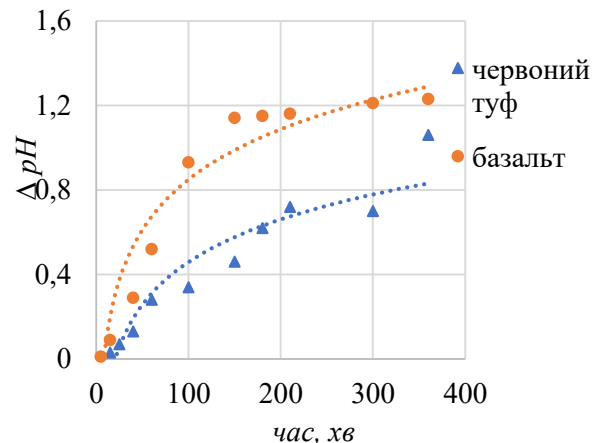


Рис.12. Залежність зміни pH води від виду 0,1% гірської породи в часі
Fig. 12. Dependence of change pH of water from species of 0,1% rock species in time

ЧТ містить приблизно 17% гематиту і коли він потрапляє у воду, то в ній починає зростати вміст окисленого заліза (Fe_2O_3), відбувається перехід заряджених частинок через межу поділу гематит/вода. Іони металу, під дією полярних молекул води, відриваються від поверхні

самого гематиту й гідратованими переходять у рідину. Таким чином, збільшується площа контакту гематиту (оксиду заліза) із іонами Mn^{2+} . Це пояснює вищу ефективністю вилучення іонів Mn^{2+} ЧТ.

Як видно із рис. 12, рН водних розчинів, при контакті іонів Mn^{2+} із обома природними матеріалами, зростало в обох випадках. Швидше збільшення значення рН розчину спостерігалось там, де іони Mn^{2+} контактували із Б.

Результати досліджень (рис.13) показали, що зміна рН розчину після 24 годинного контакту із природними матеріалами залежить від їх виду, від початкової концентрації іонів Mn^{2+} , але практично не залежить від його маси. При потраплянні сапоніту та андезину у воду, зростає рН через те,

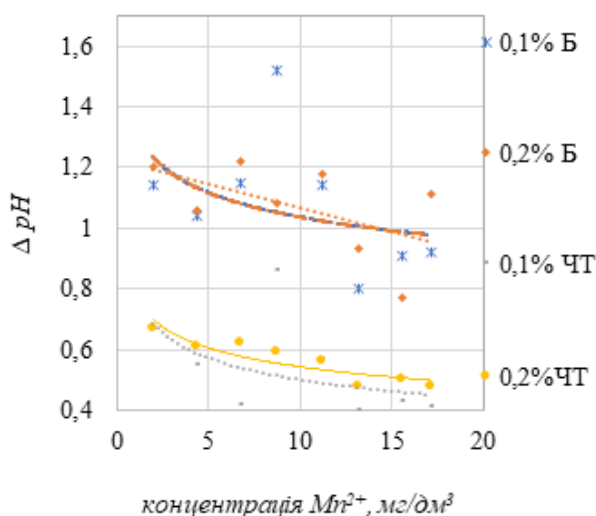


Рис. 13. Залежність зміни рН води від виду гірської породи та її маси

Fig. 13. Dependence of change pH of water from the species of rock and its mass

що вони містять іонообмінні катіони. Гематит, що є складовою частиною ЧТ, потрапляючи у воду зменшує її значення рН (рис.8). Тому видовий склад та відсоткове співвідношення мінералів природних матеріалів впливає на ефективність зменшення кислотності води.

ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

При запровадженні технології очищення води із використанням досліджуваних природних матеріалів, слід враховувати необхідність ретельного подрібнення туфів або базальтів та їх інтенсивне

вне перемішування із водою. Це дасть можливість отримати високий ефект вилучення Mn^{2+} при відносно невеликих витратах природних матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. Проведені рентгеноструктурні аналізи червоноколірного туфу та базальту Іванонолинського родовища Рівненської області засвідчили суттєву різницю між ними у мінералогічному складі. Домінуючим мінералом базальтів є андезин (понад 90%), а у червоних туфів – сапоніт (приблизно 56%).

2. Червоний туф та базальт можуть зменшувати кислотність води, а отже можуть бути використані для корегування рН кислих вод до нейтрального значення.

3. Експериментальні дослідження показали, що досліджувані гірські породи можуть бути використані для вилучення важких металів (на прикладі Mn^{2+}). Сорбційна ємність червоного туфу є більшою приблизно у 2 рази ніж базальту і становить 6,2 мг/г.

4. Окрім вищої ефективності вилучення іонів Mn^{2+} із води, перевага у використанні червоних туфів полягає у їх великій поширеності і меншій промисловій цінності, на відміну від базальтів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Michel M. M., Siwiec T., Reczek L., Wereda N. Odkwaszenie wody z wykorzystaniem melafiru, dolomitu i hydrolitu. *Instal* 2015. vol. 362, nr 5. ss. 56–59.
2. Бриндзя І. В., Грубінко В. В. Сезонна динаміка вмісту важких металів у воді колодязів на території Прикарпаття. *Біологічні системи*. 2014. Вип. 2, Т (6). с. 197-204.
3. Dmitrenko Yu. A., Mamchenko A. V., Shpilevaya N. I. Estimation of Saponite Sorptive Properties with Regard to Fluoride Ions *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2012. Vol. 34. No. 6. pp. 271–276.
4. Ганзюк, А. Я. Дослідження адсорбційних властивостей сапоніту, модифікованого катіонами багатовалентних металів. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2010. № 1. С. 230–235.

5. Гулісва, Н. М. Хімічний аналіз та фізичні властивості природного мінералу – сапоніту. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. Луць. 2014. № 44. С. 78–82.
6. **Goncharuk, V.V.**, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2010, vol. 32, no. 5, pp. 463–512.
7. **Цимбалюк В.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М.** Сорбція йонів важких металів на кислотно-модифікованих зразках базальтового туфу. *Вісник Чернівецького університету. Серія: Хімія*. 2011. Вип. 555. С. 84 – 88.
8. **Співак В.В., Астрелін І.М.** Адсорбція йонів важких металів природними та модифікованими бентанодідами, *Вісн. НТУ “ХПІ”*. Тематичн. вип. “Хімія, хімічна технологія і екологія”. Харків. 2010. Вип. 11. С. 117–127.
9. *Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея*. Львов. 1985. С. 512.
10. **Мельничук В.Г., Мельничук Г.В, Поліщук А.М.** Застосування цеоліт-смактитових туфів Волино-Поділля у екологічно-чистому виробництві. *Записки Українського мінералогічного товариства*. 2016. том 13. С. 83-87.
11. **Щербаков И.** Петрологія Украинского щита. *Львов*. 2005. С. 366.
12. **Michel M.M.** Charakterystyka chaledonitu ze złoża Teofilów pod kątem możliwości wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. *Gosp. Sur. Min.* 2011. № 27. s. 49–67.
13. **Keith Quast** Influence of 25% Goethite on the Surface Chemistry of Hematite *International Journal of Minig Engineering and Mineral Processing*. 2012. 1(2). pp. 62-68.
14. **Madigan, C., Leong, Y.K. and Ong, B.C.** Surface and Rheological Properties of as-received Colloidal Goethite (α -FeOOH) suspensions: pH and Polyethylenimine Effects, *International Journal of Mineral Processing*, 2009. 93. pp. 41-47.
15. **Cwiertny, D.M., et al.**, Interpreting nanoscale size-effects in aggregated Fe-oxide suspensions: reaction of Fe(II) with goethite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 2008. 72(5). pp. 1365-1380.
16. **Quast, K.** Flotation of Hematite using C6-C18 Saturated Fatty Acids, *Minerals Engineering*. 2006. 19. pp.582-597.
17. **Eric Kristia Putraa, Ramon Pranowo, Jaka Sunarso Nani Indraswatia, Suryadi Ismajia** Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: *Mechanisms, isotherms and kinetics water research*. 2009. 43. pp. 2419–2430.
18. **Orfao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A.,Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R.** Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbon – influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. 296. pp. 480–489.
19. **Ewa Makosz** Zastosowanie syntetycznego analcymu do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. *Uniwersytet Zielonogórski. Zeszyty Naukowe*. 2015. № 158. s. 59-65.
20. **Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Feng, C. L.; Hu, S.; Zhao, M. H.; Lai, C.; Wei, Z.; Huang, C.; Xie, G. X.; et al.** Use of Iron Oxide Nanomaterials in Wastewater Treatment. *A Review. Sci. Total Environ.* 2012. 424. pp. 1–10.
21. **Youko Miyoshi, Jun-ichiro Ishibashi, Kevin Faure, Kotaro Maeto, Seiya Matsukura, Akiko Omura, Kazuhiko Shimada, Hiroshi Sato, Takeaki Sakamoto, Seiichiro Uehara, Hitoshi Chiba, Toshiro Yamanaka** Mg-rich clay mineral formation associated with marine shallow-water hydrothermal activity in an arc volcanic caldera setting. *Chemical Geology*. 2013. 355. pp. 28–44.

REFERENCES

1. **Michel M. M., Siwec T., Reczek L., Wereda N. (2015).** Odkwaszenie wody z wykorzystaniem melafiru, dolomitu i hydrolitu. *Instal* 362(5). 56–59.
2. **Bryndzia I.V., Hrubinko V.V. (2014).** Sezonna dynamika vmistu vazhkykh metaliv u vodi kolodiaziv na terytorii Prykarpattia. *Biologichni systemy*. 2(6). 197-204. [in Ukrainian].
3. **Dmitrenko Yu.A., Mamchenko A.V., Shpilevaya N.I. (2012).** Estimation of Saponite Sorptive Properties with Regard to Fluoride Ions *Journal of Water Chemistry and Technology*. 34(6). 271–276.
doi:10.3103/S1063455X12060045
4. **Hanziuk, A.Ya. (2010).** Doslidzhennia adsorbtsiinykh vlastyvostei saponitu, modyfikovanoho kationamy bahativalentnykh metaliv. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu*. 1. 230–235. [in Ukrainian].
5. **Huliieva, N. M. (2014).** Khimichnyi analiz ta fizychni vlastyvosti pryrodnoho mineralu — saponitu. *Mizhvuzivskiyi zbirnyk «Naukovi notatky»*. Luts. 44. 78–82. [in Ukrainian].
6. **Goncharuk, V.V. (2010).** *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 32 (5). 463–512.

7. **Tsybaliuk V.V., Voloshchuk A.H., Kobasa I.M. (2011).** Sorbtsiia yoniv vazhkykh metaliv na kyslotno-modyfikovanykh zrazkakh bazaltovoho tufu. *Visnyk Chernivetskoho universytetu. Serii: Khimiia.* 555. 84 – 88. [in Ukrainian].
8. **Spivak V.V., Astrelin I.M. (2010).** Adsorbtsiia yoniv vazhkykh metaliv pryrodnyimi ta modyfikovanyimi bentanoidamy, *Visn. NTU “KhPI”. Tematychn. vyp. “Khimiia, khimichna tekhnolohiia i ekolohiia”.* Kharkiv. 11. 117–127. [in Ukrainian].
9. **K. Frey (Ed.) (1985).** Myneralohycheskaia entsyklopedyia. Lvov. 512. [in Russian].
10. **Melnychuk V.H., Melnychuk H.V., Polishchuk A.M. (2016).** Zastosuvannia tseolitsmektyvovykh tufiv Volyno-Podillia u ekolohichno-chystomu vyrobnytstvi. *Zapysky Ukrainskoho mineralohichnoho tovarystva.* 13. 83-87. [in Ukrainian].
11. **Shcherbakov Y. Petrolohyia Ukraynskoho shchyta. (2005).** Lvov. 366. [in Russian].
12. **Michel M.M. (2011).** Charakterystyka chalcedonitu ze zlozha Teofilov pod katem mozliwosci wykorzystania w technologii uzdatniania wody i oczyszczania sciekow. *Gosp. Sur. Min.* 27. 49–67.
13. **Keith Quast (2012).** Influence of 25% Goethite on the Surface Chemistry of Hematite *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing.* 1(2). 62-68. doi:10.5923/j.mining.20120102.07
14. **Madigan, C., Leong, Y.K. and Ong, B.C. (2009).** Surface and Rheological Properties of as-received Colloidal Goethite (α -FeOOH) suspensions: pH and Polyethylenimine Effects, *International Journal of Mineral Processing,* 93. 41-47. doi:10.1016/j.minpro.2009.05.005
15. **Cwiertny, D.M., et al. (2008).** Interpreting nanoscale size-effects in aggregated Fe-oxide suspensions: reaction of Fe(II) with goethite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta.* 72(5). 1365-1380. doi:10.1016/j.gca.2007.12.018
16. **Quast, K. (2006).** Flotation of Hematite using C6-C18 Saturated Fatty Acids, *Minerals Engineering.* 19. 582-597. doi:10.1016/j.mineng.2005.09.010
17. **Eric Kristia Putraa, Ramon Pranowo, Jaka Sunarso Nani Indraswatia, Suryadi Ismadjia (2009).** Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: *Mechanisms, isotherms and kinetics water research.* 43. 2419–2430. doi:10.1016/j.watres.2009.02.039
18. **Orfao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R. (2006).** Adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbon – influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science.* 296. 480–489. doi:10.1016/j.jcis.2005.09.063
19. **Ewa Makosz (2015).** Zastosowanie syntetycznego analcymu do usuwania metali cięzkich z roztworów wodnych. *Uniwersytet Zielonogórski. Zeszyty Naukowe.* 158. 59-65.
20. **Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Feng, C. L.; Hu, S.; Zhao, M. H.; Lai, C.; Wei, Z.; Huang, C.; Xie, G. X.; et al. (2012).** Use of Iron Oxide Nanomaterials in Wastewater Treatment. *A Review. Sci. Total Environ.* 424. 1–10. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.02.023
21. **Youko Miyoshi, Jun-ichiro Ishibashi, Kevin Faure, Kotaro Maeto, Seiya Matsukura, Akiko Omura, Kazuhiko Shimada, Hiroshi Sato, Takeaki Sakamoto, Seiichiro Uehara, Hitoshi Chiba, Toshiro Yamanaka (2013).** Mg-rich clay mineral formation associated with marine shallow-water hydrothermal activity in an arc volcanic caldera setting. *Chemical Geology.* 355. 28–44. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.05.033

Research of the mineral complex and opportunities using basalts and tuffs of ivandodolinsky quarry of the Rivne region in watertreatment

*Viktor Melnychuk, Julia Trach, Vasyl Kosinov,
Magdalena Michel, Lydia Reчек*

Abstract. Mineral composition of basalts and red-colored tuffs of Ivanodolinsky quarry of Rivne region is investigated. Water-purifying properties of dispersed basalts have not yet been investigated. There are significant prospects in this direction. It was established that mineralization of basalts is andesine, (93%) with small part of saponite (7 %) and tuffs consist of saponite (56%) and hematite (17%). The structure of each rock includes aluminosilicates, which possess ion-exchange properties.

It is known that acidic water (pH <6.5-7) without pre-treatment for drinking water needs special treatment. Transport by water supply systems is not possible as it does not meet the requirements of the State Sanitary. There are high concentrations of heavy metals ions in acidic groundwater. They are one of the most dangerous pollutants in the groundwater.

The mineral composition of the basalts and tuffs of the Ivanodolinsky deposit of the Rivne region is investigated. The questions of possibilities and using dispersed basalts and tuffs of Ivanodolinsky deposit of Rivne region for treatment of water intended for consumption. Reducing the acidity of water can do tuff and basalt. The highest efficiency of the extraction of ions Mn^{2+} showed red-colored tuff.

Key word: basalt; tuff; sorption; manganese; pH; acid water; groundwater.

Стаття надійшла до редакції 5.12.2018