

логені Середньопридніпровського мегаблоку Українського щита та її зв'язок з будовою земної кори // Науковий вісник НГУ. – 2005. – № 6. – С. 88–93. 3. Куприченко П.Я., Макаренко І.Б., Старостенко В.И., Легостаева О.В. Трехмерная плотностная модель земной кори и верхней мантии Украинского щита // Геофиз. журн. – 2007. – Т. 29, № 5. – С. 3–27. 4. Пігулевський П.Г. До питання зв'язку петрології нижньої частини земної кори з розташуванням корисних копалин з (на прикладі південно-східної частини УЩ) // Науковий вісник НГУ. – 2008. –

№ 5. – С. 32–36. 5. Пігулевський П.Г. Особливості геологічної будови Приазовського мегаблоку за результатами комплексних геолого-геофізичних досліджень // Науковий вісник НГУ. – 2009. – № 2. – С. 45–51. 6. Семенов Н.П., Бойко В.Л., Бордунов И.Н. и др. Ультрабазитовые формации центральной части УЩ. – К., 1979. 7. Семенов Н.П. и др. Метабазитовые и кератофировые алюмосиликатные формации центральной части Украинского щита. – К., 1982.

Надійшла до редколегії 20.03.11

ГІДРОГЕОЛОГІЯ, ІНЖЕНЕРНА ТА ЕКОЛОГІЧНА ГЕОЛОГІЯ

УДК 553.611.6:678.744.842

Г. Задвернюк, канд. геол. наук, наук. співроб.,
В. Кадошніков, наук. співроб.,
Б. Злобенко, ст. наук. співроб.

ОСОБЛИВОСТІ ПОГЛИНАННЯ НЕПОЛЯРНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ШАРУВАТИМИ СИЛІКАТАМИ У ПРИСУТНОСТІ ВОДИ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц., С.Є. Шнюковим)

Досліджено особливості поглинання неполярних вуглеводнів дисперсними шаруватими силікатами у присутності води. Показано, що основними факторами, які визначають поглинання неполярних вуглеводнів є розмір частинок глинистих мінералів і їх природа. Запропоновано механізм поглинання вуглеводнів глинами у присутності води.

The sorption peculiarities of nonpolar hydrocarbons by disperse layered silicates in the presence of water are considered. It is shown that size of clay minerals particles and their nature are principal factors determining nonpolar hydrocarbons sorption. The mechanism of nonpolar hydrocarbons sorption by clays in the presence of water is proposed.

Вступ. Постійні забруднення природних вод нафтопродуктами вимагають розробки сучасних методів їх очищення. Для цієї мети широке застосування знаходять природні глинисті мінерали. Використання природних глин у промисловості і у заходах по охороні навколишнього середовища обумовлене їх фізико-хімічними властивостями, які в свою чергу, визначаються будовою глинистої частинки, її розмірами і мінеральним складом.

Відомо, що неполярні вуглеводні [4], адсорбуються, в основному, на зовнішній поверхні глинистих мінералів. Обмінні катіони міжшарового простору і внутрішня киснева поверхня алюмосилікатних шарів не беруть участь у взаємодії шаруваті силікати-неполярні вуглеводні. Активними центрами на зовнішній поверхні глинистих кристалітів можуть бути гідратовані обмінні катіони, поверхневі гідроксили, поверхні зколів, кремній-киснева поверхня, фізично адсорбована вода. Більш активними, на думку авторів [3], є, обмінні катіони і поверхневі гідроксили, менш – кремній-киснева поверхня. Відповідно, базальні грані глинистих кристалітів і простір між ними в мікроагрегатах є енергетично більш вигідними для сорбції неполярних вуглеводнів.

Суттєвим фактором, який обмежує можливість використання природних дисперсних мінералів (глин) для видалення неполярних вуглеводнів є відсутність відомостей про природу взаємодії неполярних вуглеводнів з шаруватими силікатами у присутності води. Робіт, в яких розглядається сорбція неполярних вуглеводнів глинами у присутності води обмаль і вони носять прикладний характер [2; 5].

Мета дослідження. Метою роботи було вивчення поглинання неполярних вуглеводнів дисперсними шаруватими силікатами у присутності води.

Об'єкти дослідження. Для досліджень використано глини 2–5 горизонтів Черкаського родовища. Другий продуктивний горизонт, головним чином, представлений монтморилонітом, вміст якого коливається в межах 70–95 %. У глин присутні зерна кварцу, кальциту, опалу і польового шпату різного розміру, окатаності і ступені вивітрювання [8].

Третій горизонт містить до 97 % палигорськіту. У палигорськітовій глині спостерігаються домішки піщаної фракції

з вмістом кварцу до 10 %. У глинистій фракції у незначній кількості присутні монтморилоніт, гідрослюда, гідроксили марганцю. Окремими зернами спостерігаються кальцит, рудні мінерали, зерна теригеного кварцу і польового шпату, амфіболів і деяких акцесорних мінералів.

Четвертий горизонт представлений полімінеральною глиною, яка містить монтморилоніт і палигорськіт у співвідношенні 1:1, розмір частинок яких в 2–4 рази менший, ніж у монтморилоніту і палигорськіту 2-го і 3-го горизонтів відповідно. Глина збагачена піщаними домішками, переважно, кварцового складу. У невеликій кількості присутні гідрослюда, гідроксили марганцю.

Глиниста фракція 5 горизонту представлена сумішшю монтморилоніту, палигорськіту і гідрослюди. Дисперсність глин п'ятого горизонту доволі висока.

Крім цих глин використовували мономінеральні зразки каолінітів, виділені з каолінів Глухівського, Глуховецького, Просянівського і Володимирівського родовищ, спучені вермикуліт і перліт та ктилоптіноліт Сокирянського родовища. Як неполярні вуглеводні використовували очищене трансформаторне масло.

Методи досліджень. Мінеральний склад глин визначали за допомогою рентгенівського фазового аналізу і ІЧ-спектроскопії. Вміст органічного вуглецю у глинах оцінювали за методом Тюріна [7].

Для вивчення поглинання неполярних вуглеводнів глинами нами розроблена спеціальна методика. На поверхню води поміщали розраховану кількість трансформаторного масла для створення шару певної товщини. На поверхню масляної плівки наносили розраховану кількість сорбенту. Суміш залишали на 24 години. Після повного освітлення розчину дисперсну фазу відділяли від дисперсного середовища. Отриманий осад сорбенту висушували до постійної маси за температури $105 \pm 1^\circ\text{C}$. Отриманий зразок подрібнювали до фракції менше 100 мкм і використовували його у подальших дослідках.

Результати досліджень. Вивчення поглинання масла мінералами показало, що кількість поглинених вуглеводнів залежить від товщини їх плівки на поверхні води (рис. 1) і природи сорбенту (табл. 1). Незалежно від природи сорбенту кількість поглиненого масла зростає зі збільшенням товщини шару масла. Для глин Черкаського родовища (рис. 1) за товщини шару до

450 мкм поглинання масла бентонітом більше, ніж глинами, які містять палигорськіт. За товщини шару масла понад 500 мкм, поглинання палигорськітвмістними глинами більше, ніж бентонітовою, що обумовлено пористістю глини, яка пов'язана з безладним розташуванням кристалів палигорськіту в об'ємі глини [1].

Поглинання масла ненабухаючими шаруватими силікатами (гідрослюда, каолініти, вермикуліт), які мають розмір частинок більший, ніж у кристалітів монтморилоніту і палигорськіту Черкаського родовища, вище. Прогрів вермикуліту, який супроводжується спучуванням, приводить до утворення агрегатів шаруватої структури з великою кількістю дефектів у вигляді складок, тріщин і дає можливість отримати сорбент з високою спорідненістю до неполярних вуглеводнів. Спучування вулканічного скла з утворенням глобулярних пористих структур (перліт), хоча і приводить до утворення агрегатів близьких за розміром до вермикуліту, не дає можливості отримати сорбент з високою сорбційною ємністю до вуглеводнів.

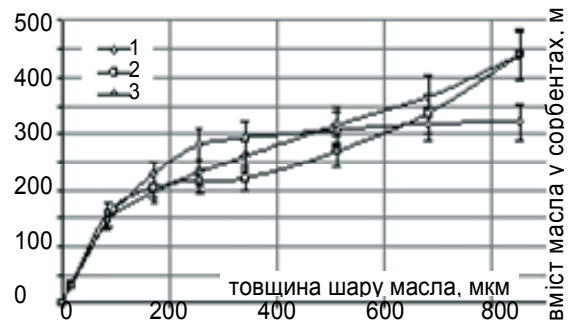


Рис. 1. Залежність поглинання трансформаторного масла глинами Черкаського родовища від товщини шару масла: 1 – бентоніт (2-й горизонт), палигорськітова глина (3-й горизонт), 3 – монтморилоніт-палигорськіт (4-й горизонт)

Аналогічні сорбційні властивості мають частинки ктилоптиноліту, хоча гранули цього сорбенту мають високорозвинену пористу структуру (табл. 1).

Таблиця 1

Поглинання масла сорбентами із водомасляної суміші за товщини шару 250 мкм

№	Назва сорбенту	Розмір частинок, мкм	Питома поверхня, м ² /г	Форма частинок	Форма агрегатів	Вміст масла у сорбентах, мг/г
1	Бентоніт	0,05–0,3	50–80	Лускоподібна	шарувата	280±20
2	Палигорськіт	0,1–0,5	80–100	Голкоподібна	хаотична	220±20
3	Монтморилоніт + палигорськіт (природна суміш)	0,05–0,2	80–120	Луска + голка	Шарувато-хаотична	210±20
4	Гідрослюда	0,2–1,0	30–40	Лускоподібна	Шарувата	310±25
5	Каолініт Глухівський	0,05–0,2	60–80	Лускоподібна	Шарувата	160±15
6	Каолініт Глуховецький	1,0–5,0	5–10	Лускоподібна	Шарувата	435±30
7	Вермикуліт случений	100–200	-	Лускоподібна	Шарувата	440±30
8	Перліт случений	100–200	-	Глобулярна	Глобулярна	150±15
9	Цеоліт	100–300	-	-	кутовата	145±15

Вивчення літературних джерел показало [9], що основна кількість гідрофобних центрів у кристалітах глинистих мінералів локалізована на зовнішній поверхні базальних граней. Це дає нам підстави вважати, що поглинання вуглеводнів шаруватими силікатами визначається порами, які знаходяться між базальними гранями суміжних кристалітів у глинистих мікроагрегатах, оскільки кількість гідрофобних центрів на базальних гранях кристалітів глинистих мінералів значно більша, ніж на бокових гранях і зколах. Для перевірки нашого припущення ми підібрали серію мономінеральних зразків каолінітів, які відрізняються розміром частинок (табл. 2).

Досліди показали, що поглинання масла каолінітами визначається розміром частинок і, відповідно, величиною питомої поверхні (рис. 2). На нашу думку, основним фактором, який визначає поглинання вуглеводнів каолінітами є розмір площі базальних граней глинистих частинок.

Вивчення поглинання масла сухими та водонасиченими зразками бентоніту Черкаського родовища та каолініту Глуховецького родовища показало, що насичення глин водою практично не вплинуло на кількість масла, поглиненого сорбентами.

Таблиця 2

Розмір частинок і питома поверхня каолінітів

Назва каолініту	Розмір частинок, мкм	Питома поверхня, м ² /г
Глуховецький	1–5	5–10
Просянівський	1,0–2,0	16–18
Володимирський	0,8–1,5	18–20
Глухівський	0,05–0,1	70–80

Таблиця 3

Поглинання масла глинами з водомасляної суміші за товщини плівки масла 500 мкм

Назва зразка	Поглинання масла глинами з водомасляної плівки товщиною 500 мкм, мг/г	
	Вологий зразок	Сухий зразок
Бентоніт	350±30	300±30
Каолініт Глуховецький	940±40	930±40

Відомо, що сорбція води глинами з насичених водних парів монтморилонітом і каолінітом приводить до капілярної конденсації води в мікро- і перехідних порах глини, з чим пов'язано утворення петлі гістерезису на ізотермах сорбції і десорбції [6]. Ми вважаємо, що у водонасичених глинах мікро- і макропори у агрегатах заповнені водою і недоступні для сорбції вуглеводню.

Зі схеми, запропонованої Лагалі [9] очевидно, що при взаємодії глини з водомасляною сумішшю, вода поглина-

ється мікропорами глинистих агрегатів і макропорами, які утворюються внаслідок їх коагуляції, оскільки основна кількість гідрофільних центрів, а відповідно, гідрофільність глин визначається активними центрами, розташованими, переважно, на ребрах і торцях бокових граней, зколах, кутах кристалітів. Неполярні вуглеводні, переважно, поглинаються мікроагрегатами у порах, розташованими між базальними гранями суміжних кристалітів.

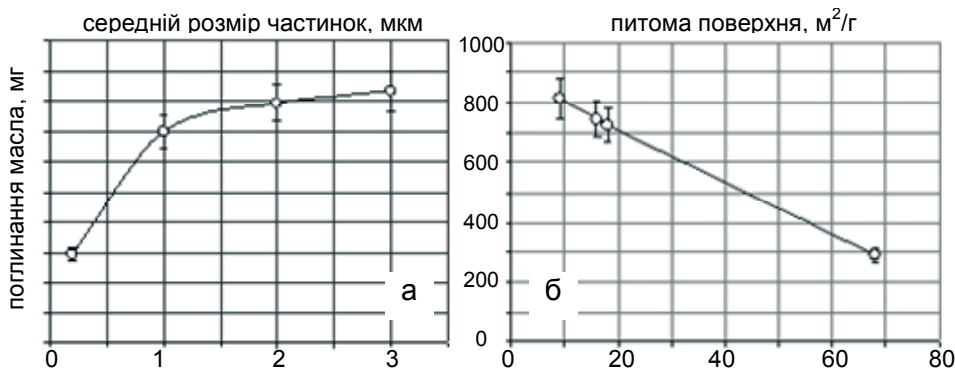


Рис. 2. Залежність поглинання масла: а) від розміру частинок; б) питомої поверхні

Висновки. Поглинання неполярних вуглеводнів глинами у присутності води здійснюється, головним чином, порами і капілярами, розташованими між базальними гранями суміжних кристалітів, а вода заповнює мікропори у глинистих агрегатах і макропори, утворенні внаслідок їх коагуляції. Кількість поглинутих вуглеводнів визначається об'ємом пор у мікроагрегатах і, відповідно, залежить від площі базальних граней кристалітів шаруватих силікатів.

Дослідження особливостей поглинання неполярних вуглеводнів шаруватими силікатами дає підстави розглядати глини як перспективний матеріал для зменшення негативних наслідків розливу нафти і нафтопродуктів на поверхні води.

1. Куковський Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – К., 1967. 2. Мальований М.С., Крип І.М.,

Кириченко О.В. Очищення від нафтопродуктів природними та модифікованими глинистими сорбентами // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2007. – № 4. – С. 61–65. 3. Муминов С.З., Прибылов А.А., Гулямова Д.Б. Адсорбция паров бензола на натриевом и пиридиниевом монтмориллонитах // Коллоидный журн. – 2007. – Т. 69, № 3. – С. 368–371. 4. Муминов С.З., Архипов Э.А. Исследования в областях термодинамики и термохимии на глинистых минералах. – Ташкент, 1987. 5. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью термолитной Веселовской глины / Г.И. Тарасова, Л.В. Деревянкина, Н.С. Деревянкин, А.И. Затула и др. // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: Зб. наук. ст. III Між. конф. у 2-х томах, 10–14 вересня 2007, м. Алушта. 2007. – Т. 1. – С. 424–426. 6. Тарасович Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасович, Ф.Д. Овчаренко. – К., 1975. 7. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. – М., 2001. 8. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин / Ф.Д. Овчаренко, Н.Г. Кириченко, А.Б. Островская, М.Г. Довгий та ін. – К., 1996. 9. Handbook of Clay Science / Ed. by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Elsevier Ltd., 2006. – V. 1.

Надійшла до редколегії 28.05.09

УДК 546.432

І. Курасва, д-р геол. наук, А. Самчук, д-р хім. наук, О. Яковенко, асп., М. Кисельов, канд. геол.-мінералог. наук, В. Філатов, канд. техн. наук, Н. Дуброва, мол. наук. співроб., Ю. Войтюк

ГОРЛІВСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЗАВОД ЯК ВОГНИЩЕ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

(Рекомендовано членом редакційної колегії канд. геол.-мінералог. наук, доц. О.Є. Кошляковим)

Досліджено промислові відходи виробництва Горлівського хімічного заводу на вміст елементів-полютантів, а також встановлено закономірності розподілу важких металів у ґрунтах поблизу сховищ відходів.

Regularity of distribution of heavy metals in soils and wastes of Gorlivka Chemical Factory has been investigated.

Вступ. Проблема захисту довкілля є одним з найважливіших завдань сучасності. Викиди промислових підприємств в атмосферу, водойми та ґрунти на сьогоднішньому етапі розвитку досягли таких масштабів, що в деяких районах, особливо в крупних промислових центрах, суттєво перевищують допустимі норми.

На особливу увагу заслуговують підприємства хімічної промисловості, оскільки головною їх особливістю є широке коло задіяної у переробці сировини, специфічність технологічних процесів, величезний перелік виготовленої продукції. Відходи у великих кількостях накопичуються на підприємствах, пов'язаних зі збагаченням і переробкою мінеральної сировини. Для підприємств, які не займаються переробкою хімічної сировини, характерним є відносно малий об'єм утворення специфічних відходів по окремих процесах, що є серйозною перешкодою для їх утилізації. Найважливішим завданням у вивченні забруднення оточуючого середовища токсичними елементами є виявлення просторової структури розподілу осередків забруднення, виявлення джерел небезпечних впливів, розмірів зон їх впливу на населення і оцінка даного впливу [2].

Вихідні передумови. З огляду на скрутну екологічну ситуацію в східному регіоні України необхідним є здійснення моніторингу промислових об'єктів. Саме тому було обрано Горлівський хімічний завод об'єктом даного дослідження. Для оцінки масштабу та характеру забруднення було відібрано проби ґрунту не тільки з поверхні, а й з глибин до 7 м. Порівняно велика глибина відбору зразків ґрунту зумовлена досить потужним накопиченням відходів виробництва на поверхні і можливим проникненням полютантів у нижні ґрунтові горизонти. Так, у монографії "Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины" наведено дані про особливості міграції важких металів та мікроелементів в ґрунтах як промислових об'єктів, так і заповідних територій. Авторами встановлено, що важкі метали концентруються, в основному, в горизонті 0–10 см. Це явище зумовлене зв'язуванням полютантів у гумусовому горизонті і утворенням хелатних комплексів [2]. Отже, дане дослідження також спрямоване на визначення вмісту мікроелементів на більш глибоких горизонтах.

Мета. Встановити хімічний склад ґрунтів під відвалами та вивчити закономірності розподілу токсичних елементів у нижніх горизонтах ґрунтів поблизу сховищ