

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
GEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

AR DZELZS HIDROKSĪDIEM MODIFICĒTU MĀLU
IZMANTOŠANA ARSĒNA SORBCIJĀ
BAKALaura DARBS

Autors: Mārtiņš Leitietis
Stud. apl.: ml13051

Darba vadītājs: Dr. geogr. Juris
Burlakovs (Linneja Universitāte,
Zviedrija)

RĪGA 2016

ANOTĀCIJA

Māliem piemīt labas sorbcijas un jonapmaiņas īpašības, kuras var pielietot vides rekultivācijā, piemēram, metālu katjonu sorbcijā. Lai mālus izmantotu anjonu sorbcijai, tajā skaitā, metaloīdu, ir jāpārveido to fizikāli ķīmiskās īpašības. Vasaras lauka darbu gaitā tika ievākti mālu paraugi, laboratorijas apstākļos veikta dabisko un sintētiski ražoto mālu modifikācija ar dzelzs hidroksīdu, izmantojot divas dažādas metodes. Perspektīvai modificēto mālu izmantošanai anjonu sorbcijā, tika veikti As(V) jonu sorbcijas testi ūdens šķīdumā, lai noskaidrotu metaloīdu saistīšanas efektivitāti. Ar analītisko metožu palīdzību tika noteiktas modificēto mālu īpašības un salīdzinātas ar nemodificēto mālu īpašībām, t.sk., tika izmērīta mālu īpatnējās virsma platība, veikta Furjē transformācijas infrasarkanā spektru analīze, kvalitatīvi noteikts mālu minerālais sastāvs un iegūti mālu virsmas attēli ar 5 000 reižu lielu palielinājumu. Pētījumā tika noskaidrota modificēto sorbentu spēja saistīt As(V) jonus un savienojumus, atkarībā no vides pH, As(V) koncentrācijas šķīdumā un sorbcijas laika ilguma. Izmantojot sorbcijas eksperimentos iegūtos rezultātus, inovatīvo materiālu sorbcija tika pielīdzināta biežāk izmantotajiem teorētiskajiem sorbcijas modeļiem.

Atslēgas vārdi: juras māls; triasa māls; montmorilonīts; modifikēšana; As(V); sorbcijas kapacitāte; sorbcijas kinētika; pH; teorētiskie sorbcijas modeļi.

ANNOTATION

Clay materials have good sorption and ion exchange properties that can be used for environmental remediation purposes, e.g., as metallic cation sorbent material. In order to use clay materials for anion sorption needs (including for metalloids), their physico-chemical properties have to be improved. During field work studies, clay material samples were gathered and later natural and synthetically produced clay modification with iron hydroxide was performed in batch conditions by using two different methods. For analysis of prospective use of modified clay material in environmental remediation, arsenic sorption tests were performed in different conditions to test sorption efficiency of newly modified materials. Properties of natural and modified clay were determined and compared using analytical methods, including BET, XRD, SEM, FTIR analysis. Sorption kinetics tests were performed and results compared with most common physical sorption theoretical models.

Key words: Jurassic clay; Triassic clay; montmorillonite; modification; As(V); sorption capacity, sorption kinetics, pH, theoretical sorption models.

SATURA RĀDĪTĀJS

ANOTĀCIJA.....	2
ANNOTATION.....	3
SATURA RĀDĪTĀJS	4
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. Mālu un mālu minerālu raksturojums	8
1.1.1. Kembrija, ordovika un silūra perioda māli	10
1.1.2. Devona perioda māli.....	11
1.1.3. Triasa un juras periodu māli	11
1.1.4. Kvartāra perioda māli	12
1.2. Arsēna fizikālās un ķīmiskās īpašības	12
1.3. Vides piesārņojums ar arsēna savienojumiem	13
1.4. Arsēna toksiskums un ietekme uz dzīvajiem organismiem	15
1.5. Izmantojamās metodes ūdeņu attīrīšanai no arsēna savienojumiem	16
1.6. Dzelzs savienojumus saturoši arsēna sorbenti	19
2. MATERIĀLI UN METODES.....	22
2.1. Izvēlētie materiāli un lauka darbi.....	22
2.1.1. Materiālu izvēle	22
2.1.2. Lauka darbi	23
2.2. Materiālu sagatavošana laboratorijas analīzēm un modifikācijai	23
2.3. Mālu modificēšana ar dzelzs hidroksīdu	24
2.3.1. Mālu modificēšana izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas.....	24
2.3.2. Mālu modificēšana saistot dzelzs hidroksīdu mālu struktūrā	25
2.4. Mālu fizikālo un ķīmisko īpašību noteikšana	26
2.4.1. Apmaiņas bāzu summas noteikšana izmantojot bārija hlorīda izvilkuma metodi	26

2.4.2. Skenējošā elektronmikroskopa attēlu uzņemšana	27
2.4.3. Mālu īpatnējās virsmas platības noteikšana.....	27
2.4.4. Mālu minerālā sastāva noteikšana	28
2.4.5. Furjē transformācijas infrasarkanā spektru iegūšana.....	28
2.5. As(V) jonu sorbcijas eksperimenti	29
2.5.1. As(V) jonu sorbcija atkarībā no As(V) koncentrācijas šķīdumā	30
2.5.2. As(V) jonu sorbcija atkarībā no šķīduma pH	31
2.5.3. As(V) jonu sorbcijas kinētikas pētījumi	32
2.5.4. Sorbcijas eksperimentu datu analīzes un apstrādes metodes	32
3. PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN DISKUSIJA	33
3.1. Mālu apmaiņas bāzu summa.....	33
3.2. Skenējošā elektronmikroskopa (SEM) attēlu analīze	35
3.3. Mālu paraugu īpatnējās virsmas platība.....	36
3.4. Pētījumā izmantoto mālu minerālā sastāva noteikšana.....	38
3.5. Mālu paraugu infrasarkanā spektru analīze	41
3.6. As(V) jonu sorbcijas eksperimenti	43
3.6.1. Ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu sorbcijas efektivitāte atkarībā no As(V) jonu koncentrācijas šķīdumā.....	43
3.6.2. Ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu As(V) jonu sorbcija atkarībā no vides pH	47
3.6.3. Ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu As(V) jonu sorbcija atkarībā no sorbcijas laika.....	49
4. SECINĀJUMI	51
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	52
PIELIKUMS	58

IEVADS

Māli pasaulē dažādām vajadzībām tiek izmantoti jau kopš senatnes. Māli ir Zemes garozā plaši izplatīts nogulumu iežu materiāls, tie sastāda aptuveni 70 % no kopējā Zemes garozas apjoma (Stinkule, 2014), tādēļ māls ir plaši pieejams materiāls visā pasaulē. Māls ir arī relatīvi lēts materiāls ar labām spējām attīrīt piesārņotus ūdeņus no metālu joniem un organiskajiem savienojumiem, tādēļ mūsdienās māli pasaulē tiek pētīti aizvien vairāk (Dousova et al., 2006; Zehhaf et al., 2013; Ramesh et al., 2007).

Mālu uzbūves galvenā sastāvdaļa ir mālu minerāli. Mālu minerālus pieņemts iedalīt trīs grupās atkarībā no tā, kā to struktūrā savstarpēji izvietojušies tetraedru un oktaedru slāņi – 1:1, 2:1, 2:1:1. Mālu sastāvā dominējošais mālu minerāls, nosaka dabīgo mālu fizikālās un ķīmiskās īpašības (Brigatti et al., 2013).

Arsēns ir dabā sastopams, toksisks mikroelements. Lielos daudzumos arsēna savienojumi apkārtējā vidē (atmosfērā, hidrosfērā, augsnē), rada nopietnus draudus ekosistēmām un cilvēku veselībai visā pasaulē (Gawel et. al., 2014). Arsēna savienojumi apkārtējā vidē nonāk gan dabisku procesu rezultātā, piemēram, arsēnu saturošu minerālu dēdēšanā, gan arī antropogēnas darbības rezultātā, piemēram, arsēnu saturošu rūdu iegūšanas un kausēšanas procesā (Smedley & Kinniburgh, 2002). Arsēnam, atkarībā no tā, ar kādiem elementiem tas ir saistījies, piemīt dažādas formas (piemēram, neorganiskais arsēns - As(V), As(III)), kas lielā mērā nosaka arsēna mobilitāti un toksiskumu vidē.

Lai attīrītu ar arsēna savienojumiem piesārņotus dabas ūdeņus un notekūdeņus, tiek izmantotas dažādas ūdens attīrīšanas tehnoloģijas, piemēram, koagulācija, reversā osmoze, sorbcija. Ūdeņu attīrīšanā, izmantojot sorbcijas tehnoloģijas, kā sorbentu ir iespējams izmantot dabīgus mālus, taču, modificējot dabīgus mālus ar dažādiem reaģentiem, piemēram, dzelzs hidroksīdu, ir iespējams uzlabot tiem piemītošās sorbcijas īpašības, tādējādi paaugstinot sorbcijas procesa efektivitāti.

Bakalaura darbā tika pētīta As(V) saistīšanas spēja uz dabīgiem māliem, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu, atkarībā no dažādu faktoru ietekmes – vides pH, sorbcijas laika, As(V) koncentrācijas šķīdumā. Pētījumā izmantotajiem materiāliem tika noteiktas arī fizikālās un ķīmiskās īpašības.

Bakalaura **darba mērķis** ir salīdzināt un aprakstīt dabīgu un rūpnieciski ražotu mālu, kā arī, ar dzelzs hidroksīdu modificētu, dabīgu un rūpnieciski iegūtu mālu spēju saistīt As(V) jonus un savienojumus dažādos apstākļos.

Bakalaura darba mērķa realizācijai izvirzītie **uzdevumi**:

1. Lauka darbu gaitā ievākt Latvijā atrodamo juras perioda mālu paraugus;
2. Atlasīt un sagatavot modifikācijai dabīgus juras un triasa periodu mālu paraugus, kā arī rūpnieciski iegūtus montmorilonīta mālu minerāla paraugus;
3. Modificēt sagatavotos mālu paraugus ar dzelzs hidroksīdu, izmantojot divas dažādas metodes;
4. Laboratorijā, dažādos apstākļos, veikt As(V) sorbcijas testus dabīgiem, kā arī ar dzelzs hidroksīdu modificētiem mālu paraugiem;
5. Veikt As(V) sorbcijas testos iegūto rezultātu analīzi – modelējot aprēķināt As(V) sorbcijas atbilstību biežāk izmantotajiem teorētiskajiem sorbcijas modeļiem;
6. Savstarpēji salīdzināt dabīgu un rūpnieciski iegūtu mālu sorbcijas efektivitāti ar modificētajiem analogiem.

Bakalaura darbs sastāv no ievada, literatūras apskata (6 apakšnodaļas), materiālu un metožu nodaļas (5 apakšnodaļas), rezultātu un diskusijas nodaļas (6 apakšnodaļas) un secinājumiem. Izmantotās literatūras sarakstā iekļauts 101 publicēts literatūras avots un 2 interneta resursi. Darbs sastāv no 51 lapaspuses, 4 tabulām, 15 attēliem un 1 pielikuma. Pētījuma rezultāti ir aprobēti un ietverti rakstā (apstiprināts publicēšanai 2016. gada rudenī) starptautiski citējamam žurnālam "Environmental Technology and Innovation - Special Issue: Innovation in clay and nanomaterial - based environmental remediation." (Ozola et al., 2016).

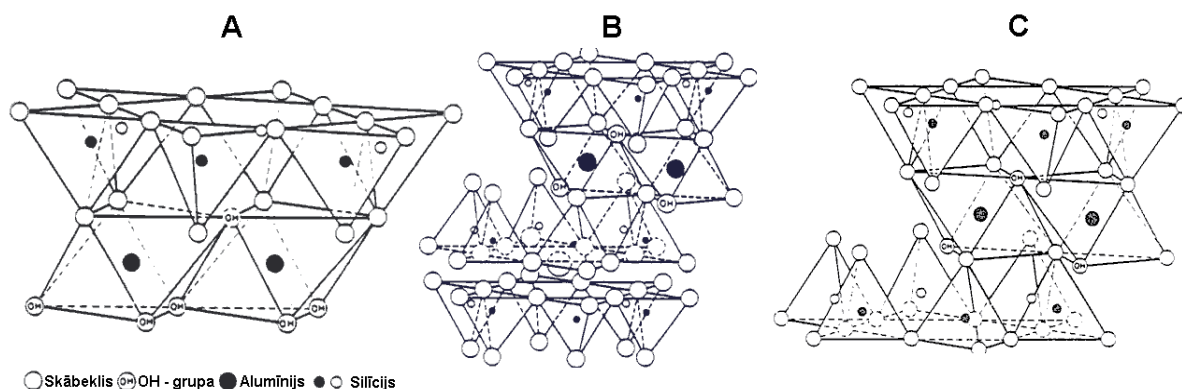
1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Mālu un mālu minerālu raksturojums

Māli ir vieni no izplatītākajiem nogulumiežiem Zemes garozā. Māli sastāda aptuveni 70 % no kopējā Zemes garozas apjoma (Stinkule, 2014), tie sastopami gan tīrā veidā, kā māla slāņkopas, gan arī, kā piemaisījums citiem nogulumiežiem (Stinkule, 2014). Mālu nogulumieži galvenokārt sastāv no alumosilikātu minerāliem, kuru sastāvā ietilpst ūdens. Mālu nogulumieži ir sastopami dažādās krāsās, sākot no baltas un pelēkas, līdz pat brūnai un tumši oranžai. Mālaiem raksturīgo krāsu nosaka to sastāvā esošie mālu minerāli un organisko vielu piejaukums (Meunier, 2005).

Mālu minerāli ir filosilikāti, jeb alumosilikāti, kas mālu nogulumiežiem piešķir tiem piemītošās īpašības, piemēram, plastiskumu, saistot ūdeni (tie ir hidrofilī), taču padara tos cietus, dedzinot vai žāvējot (Guggenheim & Martin, 1995). Mālu minerāli veidojas Zemes garozas virspusē, sadēdot primārajiem minerāliem ūdens vidē (hidrolīze), kā rezultātā to struktūrā Al izomorfi aizvieto SiO₂, tādēļ, pēc uzbūves un ķīmiskā sastāva, mālu minerāli ir līdzīgi primārajiem minerāliem (Barton & Karathanasis, 2002; Nikodemus u.c., 2008).

Mālu minerālus parasti klasificē pēc to struktūrā esošo tetraedru un oktaedru slāņu attiecības - 1:1, 2:1, 2:1:1 (*1.1 attēls*).



1.1. attēls. Mālu minerālu shematiskās struktūras: A – Kaolinīta (1:1); B – Muskovīta (2:1); C – Hlorīta (2:1:1) (Mitchel, 1976)

1:1 tipa mālu minerālu struktūra sastāv no viena silīcija-skābekļa tetraedra un viena alumīnija-skābekļa oktaedra. Šāda divslāņu uzbūve ir raksturīga kaolīngrupas mālu minerāliem. 1:1 tipa mālu minerālus veidojošie oktaedru un tetraedru slāņi, savstarpēji ir saistīti ar ūdeņraža saitī, kas apgrūtina 1:1 tipa mālu minerālu starplākšņu telpas paplašināšanos. Apgrūtināta starplākšņu telpas paplašināšanās, samazina mālu minerālu

aktīvās virsmas platību. Izomorfa Si^{4+} un Al^{3+} aizvietošana 1:1 tipa minerālos ir niecīga, tādēļ augsnēm, kurās dominē 1:1 tipa minerāli, ir raksturīga zema katjonu apmaiņas kapacitāte (Barton & Karathanasis, 2002; Meunier, 2005).

Par 2:1 tipa mālu minerāliem uzskata minerālus, kuru struktūra sastāv no diviem tetraedra slāņiem, kuri katrs no savas puses saistījušies ar oktaedru slāni. Pie 2:1 tipa minerāliem pieder smektīta, vermikulīta un vizlu grupas minerāli. No smektīta grupas minerāliem visizplatītākais ir montmorilonīts (Barton & Karathanasis, 2002; Stinkule, 2014).

Par tipiskiem 2:1:1 tipa minerāliem tiek uzskatīti hlorīti. Hlorīti ir minerāli, kuriem raksturīgs 2:1 oktaedru un tetraedru izkārtojums, taču to starpslāņu telpā atrodas brusīta vai gibsīta slānis, kas tos padara par 2:1:1 tipa minerāliem. Brusīta vai gibsīta slāņa ietekmē, hlorītu starpplakņu telpā nenotiek ūdens absorbcija, tādēļ hlorīti, nonākot ūdens vidē, neuzbriest (Barton & Karathanasis, 2002).

Mālu minerālu augsto absorbcijas spēju nosaka to daļiņu sīkais izmērs (par māla minerālu daļiņu izmēru augšējo robežu mineralogijā uzskata $2 \mu\text{m}$ ($0,002 \text{ mm}$) (Murray, 2007)). Mālu minerālu daļiņu sīkais izmērs, piešķir tiem relatīvi augstu īpatnējo virsmas platību un jonapmaiņas spējas, ļaujot tiem efektīvi sorbēt anjonus. Modificējot mālus ar dažādiem reaģentiem, iespējams ievērojami palielināt mālu minerāliem piemītošo sorbcijas kapacitāti (Brovkina u.c., 2012; Velde, 1995).

Montmorilonīts ($(\text{Al}_2\text{Mg}_3)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 * n\text{H}_2\text{O}$) veido monoklinālas singonijas kristālus, taču dabā tie sastopami kā agregāti (slēptkristāliskas blīvas masas). Tiem ir balta, zilgani balta vai iesārta krāsa, taču piemaisījumi tos var iekrāsot arī citās krāsās. Aptaustot montmorilonīta minerālus, tie šķiet taukaini. Starp Si-O tetraedru slāņiem iespēžoties ūdenim, tie stipri sabriest. Montmorilonīta mālu minerāli veidojas sadēdot efuzīvajiem iežiem. Montmorilonīta minerāli tiek izmantoti naftas produktu attīrīšanai, kā absorbenti, kā arī dažādās saimniecības nozarēs (Segliņš, 2010).

Pie **illīta** ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}] * n\text{H}_2\text{O}$) grupas minerāliem pieder 3 dažādi minerāli - damorīts, gilbertīts un sericīts. Illīta minerāli veidojas muskovīta dēdēšanas procesā, kā hidrolīzes produkts. Illīts parasti mālos atrodas kopā ar citiem minerāliem, kas veidojušies dēdēšanas procesā, galvenokārt kopā ar kaolinītu. Illīta grupas minerāli veido slēptkristālisku, ļoti sīkgraudainu, blīvu plāksnīšu masu. Bez piemaisījumiem illīta krāsa ir balta. Tāpat kā montmorilonīts arī illīts taustot šķiet taukains. Illīts ir galvenais mālus veidojošais minerāls. Illīta minerāli māliem piešķir uguns izturību, tādēļ ar illīta minerāliem bagāti māli ir noderīgi būvmateriālu izstrādē (Segliņš, 2010).

Kaolinīts ($\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) ir monoklinālas singonijas minerāls, kas sastopams slēptkristāliskās, blīvās, zemjainās masās. Kaolinītam ir raksturīga balta krāsa, taču dažādi piemaisījumi to var krāsot citās krāsās. Kaolinīts ir ļoti higroskopisks minerāls. Sausā stāvoklī taustot, tas šķiet taukains, taču samitrinot kļūst plastisks. Kaolinīts ir viens no galvenajiem petrogēnajiem minerāliem, kas veido mālu iežus, taču kā piemaisījums var būt arī citos iežos. Kaolinīts veidojas sadēdot laukšpatiem, vizlām un citiem alumosilikātiem (Segliņš, 2010).

Hlorīti ir vizlām līdzīgu minerālu grupa ar sarežģītu un mainīgu ķīmisko sastāvu. Visiem hlorītu minerāliem raksturīga tikai monoklināla singonija. Tiem raksturīgi lokšņveida un zvīņaini agregāti. Krāsa no dažādu nokrāsu zaļas līdz pat melnai. Pēc ķīmiskā sastāva hlorīti tiek iedalīti divās grupās: magneziālie un dzelzs hlorīti (Segliņš, 2010).

Ceolīti ir silikātu un alumosilikātu mikroporaini materiāli, kas pārsvarā tiek izmantoti jonapmaiņas, katalīzes un sorbcijas procesos, sakarā ar lielo virsmas laukumu, ko nodrošina materiāla sīkās poras (Lin & Huang, 2016). Ceolīti dabiski veidojas ķīmiski reaģējot vulkāniskajiem pelniem ar sālsūdeni. Ceolītu veidošanās norisinās vides temperatūras robežās no 27 °C – 55 °C un pH 9 – 10. Dabisko ceolītu rašanās reakcijas ātrums var mainīties intervālā, no 50 līdz 50 000 gadu. Lai gan ceolīti ir sastopami dabā, tomēr to sastāvam raksturīgs arī citu minerālu piejaukums, kas samazina jonapmaiņas un sorbcijas spējas, tādēļ pārsvarā tie tiek sintezēti laboratorijas apstākļos (Bekkum et al., 2001).

1.1.1. Kembrija, ordovika un silūra perioda māli

Kembrija perioda māliem ir raksturīga illīta-kaolinīta asociācija, kā arī illīta-kaolinīta-hlorīta asociācija, kurās vērojams illīta pārsvars, proti, illīts >70%, kaolinīts aptuveni 25% un hlorīts aptuveni 5%. Latvijas rietumu daļā esošajos kembrija perioda mālos, no vecākiem uz jaunākiem nogulumiem, ir vērojama kaolinīta daudzuma palielināšanās tendence (Stinkule, 2014).

Latvijā, ordovika un silūra periodm, bija raksturīga pārsvarā karbonātisku nogulumiežu veidošanās. Ordovika perioda mālu slānī viscaur sastopama illīta-hlorīta asociācija, kur hlorīta saturs ir 10 – 20 %. Illīts un hlorīts šajos nogulumiežos ir allotigēni (veidojušies citur) minerāli. Par autigēnu minerālu (minerāls veidojies uz vietas) ordovika perioda nogulumiežos, uzskata tikai dažviet Latvijā sastopamo, jauktslāņu hlorīta-smektīta sajaukumu. Visā Latvijas teritorijā silūra perioda nogulumiežos dominē illīta-hlorīta asociācija. Silūra perioda mālos illīta saturs ir 60 - 95 % (Stinkule, 2014).

1.1.2. Devona perioda māli

Devona perioda māli ir Latvijā vecākie māli, kurus kā derīgo izrakteni ir ekonomiski izdevīgi iegūt, jo, derīgo izrakteņu ieguvē, par pieļaujamo segkārtas biezumu ir pieņemts uzskatīt vismaz 10 m biezu māla slāni. Kopējais devona smilšaino un mālaino slāņkopu biezums Latvijā sasniedz vairākus simtus metru. Devona perioda mālainie ieži ir veidojušies izgulsnējoties sīkdispersam materiālam, kad baseiniem padziļinoties, pazeminājās arī ūdens hidrodinamiskā aktivitāte (Stinkule, 2014).

Latvijā nozīmīgākās devona perioda māla atradnes ir Liepas un Kupravas karjeri. Devona perioda Gaujas svītas Lodes ridas māli, kas tiek iegūti Liepas karjerā, nesatur kaļķainos iežus un to sastāvā ir aptuveni 22 % smilts frakcijas. Tie ir bagāti ar illīta un kaolinīta mālu minerāliem. Liepas māla atradnes atrodas Gaujas Nacionālā parka teritorijā, tādēļ to izmantošanai ir stingri ievērojamas dabas aizsardzības prasības (Švinka u.c., 2011; Segliņš, 2010). Kupravas māla karjerā atrodami Katlešu svītas māli, kas galvenokārt sastāv no uzbriestoša illīta (Segliņš, 2010). Pie devona perioda mālainajiem nogulumiem pieder Katlešu, Ogres, Arukilas, Burtnieku un Amatas svītas klastiskās slāņkopas (Stinkule, 2014).

1.1.3. Triasa un juras periodu māli

Latvijā triasa perioda māli galvenokārt sastāv no montmorilonīta >70 % ar 10 – 15 % illīta un dažiem procentiem hlorīta un kaolinīta, taču bez mālu minerāliem, tiem raksturīgs arī dažādu citu minerālu piejaukums (laukšpati, dažādi karbonāti un kvarcs). Citu minerālu piejaukums triasa perioda mālos var sasniegt 50 % no to kopējā satura (Ulme u.c., 2010; Kostjukovs u.c., 2010).

Triasa perioda māliem ir liela saimnieciskā nozīme Lietuvā, jo tur triasa perioda mālu slāņa biezums ir daudz lielāks un tas ir izplatītāks nekā Latvijā. Latvijā triasa perioda māli sastopami tikai Latvijas dienvidrietumos (Stinkule, 2014).

Latvijā juras perioda māli izplatīti tikai valsts dienvidrietumos. Juras perioda melnajos mālos dominē kaolinīts, kā arī illīts, kuram piejaukumā sastopams arī smektīts. Juras perioda melnie māli ir Latvijā vienīgie zemes virspusē atsegtie kaolinīta māli (Pipira u.c., 2012). Juras perioda nogulumiežu veidošanās apstākļu apzināšanu Latvijā apgrūtināta to izplatība izolētos laukumos un slāņu deformācijas ledāja ietekmē. Juras perioda māliem raksturīga melna, tumšpelēka un zaļganpelēka krāsa, kas saistīta ar organisko vielu piemaisījumu (Stinkule, 2014).

1.1.4. Kvartāra perioda māli

Latvijā sastopamajos mālos, kas veidojušies kvartāra periodā, galvenokārt dominē illīta mālu minerāls (Sedmalis un Šperberga, 2009). Glaciolimniskajiem māliem Latvijas teritorijā ir raksturīgas - divkomponentu (illīta-kaolinīta) vai trīskomponentu (illīta-kaolinīta-hlorīta) asociācijas. Illīts kvartāra mālos parasti ir robežās no 75 līdz 80 %. Kvartāra perioda mālos kaolinīts pārsvarā ir no 10 līdz 25 %, vietām sasniedzot arī 30 %. Hlorīta daudzums kvartāra perioda mālos, mainās robežās no 5 līdz 10 % (Stinkule, 2014).

Latvijā kvartāra perioda mālu atradņu ir daudz, jo šie nogulumi veidojušies pēdējā apledojuma laikā. Kvartāra periodā, ledāja kušanas ūdeņu iedarbības rezultātā, veidojotās glaciolimniskie nogulumi Latvijas rietumos, Zemgales centrālajā daļā un Latvijas austrumos (Māls, [bez dat.]).

1.2. Arsēna fizikālās un ķīmiskās īpašības

Arsēns periodiskajā tabulā ir 5. A grupas elements, un tā atomskaitlis periodiskajā tabulā ir 33. Arsēns pieder pie p-bloka elementiem. Šiem elementiem valences elektronu konfigurācija vienkāršotā veidā ir $ns^2 np^x$ (x var būt 1 – 6). Arsēns ir kristālisks un trausls elements, ar atommasu - 74,992 g/mol. Arsēnam pastāv 3 alotropiskās formas (melna, pelēka un dzeltena). No trim alotropiskajām formām, pelēkā ir visizplatītākā (Ansone-Bērtiņa, 2015).

Dažādu savienojumu sastāvā, arsēns dabā var atrasties gāzveida, šķidrā un cietā agregātstāvoklī. Dabā arsēnam saistoties ar skābekli un sēru, veidojas dažādi minerāli un ūdenī šķīstoši savienojumi. Arsēnam piemīt spēja mainīt oksidēšanās pakāpes, tas tādēļ, ka arsēna valences orbitāles ir daļēji aizpildītas, kas ļauj arsēnam veidot kovalentās saites vai atdot elektronus (O' Day, 2006).

Arsēns dabā sastopams dažādās oksidēšanās pakāpēs, tomēr, visplašāk izplatītākās pakāpes ir -3, 0, +3 un +5, kas atrodams organisku un neorganisku savienojumu sastāvā. Arsēna oksidēšanās pakāpe -3, rodas, ja 4p orbitālei tiek pievienoti 3 vai vairāki elektroni. Plaši izplatītajā arsēna formā As 0, kas tiek saukta arī par pelēko arsēnu, katra arsēna atoma 4p orbitāles valences elektroni saistās ar trijiem blakus esošo arsēna atomu valences elektroniem, tādējādi veidojot trigonālu piramīdas struktūru. Arsēna +3 oksidēšanās pakāpe veidojas, kad 4p orbitāles valences elektronus piesaista saistītais nemetāls, dabiskos apstākļos tas parasti ir skābeklis vai sērs. Ja arsēna 4s un 4p orbitālēs elektroni saistās ar saites nemetāliem, tad arsēna atoms atrodas +5 oksidēšanās pakāpē. Arsēns, kas atrodas

arsenosulfīdu, arsēna pirīta un arsenoīdu minerālos ir ar oksidēšanās pakāpi -1 vai 0, tas tādēļ, ka arsēns veido kovalento saiti ar sēru vai citiem arsēna atomiem (Henke, 2009).

Neorganiskās arsēna formas (As(III) un As(V)) ir visplašāk izplatītākās arsēna formas piesārņotos ūdeņos. To, kādā formā arsēns atrodas piesārņotos ūdeņos, galvenokārt nosaka vides pH un oksidēšanās - reducēšanās apstākļi (Singh et al., 2015; Pokhrel & Viraraghavan, 2006). Arsēna mobilitāti vidē nosaka arsēna spēja veidot gaistošus savienojumus oksidēšanās un reducēšanās procesu ietekmē. Reducēšanās reakcijai ir svarīga nozīme arsēna savienojumu mobilitātei augsnē (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Atšķirībā no citiem toksiskajiem mikroelementiem, kuru šķīdība samazinās pieaugot vides pH, lielākajai daļai oksianjonu, to skaitā arsenātam (As(V)), raksturīga šķīdības palielināšanās, paaugstinoties vides pH. Lai gan ūdens vidē ar pH, kas ir tuvu neitrālam lielākā daļa metālu kļūst nešķīstoši - arsenam ir raksturīga šķīdība neitrālos vides pH apstākļos, tādēļ pazemes ūdeņi viegli piesārņojas ar arsēnu (Smedley & Kinniburgh, 2002).

1.3. Vides piesārņojums ar arsēna savienojumiem

Jau gadsimtiem ilgi, cilvēki ražošanā izmanto arsēna savienojumus: medikamentos, pesticīdos, herbicīdos, krāsvielās, stikla un ādas ražošanā, dažādos sakausējumos, turklāt arsēna savienojumu toksiskās īpašības ir plaši pētītas un izmantotas militārām vajadzībām (Mandal & Suzuki, 2002; Henke, 2009; Cebri'an et. al., 1994; Meharg, 2005). Pastāv neskaidrība par arsēna nosaukuma izcelsmi. Daļa zinātnieku pieņem, ka vārds arsēns cēlies no grieķu valodas vārda '*arsenikon*', kas tiešā tulkojumā nozīmē '*dzeltenais orpiments*', taču citi, ka termins cēlies no persiešu valodas vārda '*az - zarhikh*', kam arī ir līdzīga nozīme (Azcue & Nriagu, 1995).

Arsēns ir 20. izplatītākais elements Zemes garozā. Arsēna vidējā koncentrācija Zemes garozā ir aptuveni 5 mg/kg (Garelick et.al., 2008; Cullen & Reimer, 1989). Arsēns dabā sastopams, vairāk, kā 200 minerālu sastāvā. Izplatītākie arsēnu saturoši minerāli ir arsenopirīts (FeAsS) un auripigments (As₂S₃), kā arī citi sulfīdu minerāli. Parasti minerāli, kas satur arsēna sulfīdu, ir oranžā vai sarkanā krāsā, taču to dēdēšanas produkti – dzeltenī (Kyle et al. 2012).

Dabīgos apstākļos arsēna savienojumi dzeramajā ūdenī nonāk vietās, kur arsēns atrodas pamatiežu veidojošo minerālu sastāvā. Augstas arsēna koncentrācijas pamatiežos ir raksturīgas Bangladešas (Ahmed et.al., 2016) un Rietumbengālas reģioniem (Rahman et.al., 2015), kā arī atsevišķos reģionos Ķīnā (Liu et.al., 2016; Pi et.al., 2016); tieši šajos pasaules

reģionos novērojams vislielākais saslimšanas gadījumu skaits ar arsēna savienojumu izraisītām slimībām. Arsēna savienojumu koncentrācijas dzeramajā ūdenī parasti ir zemākas par 1 g/l, taču dziļākos pazemes ūdeņos arsēna savienojumu koncentrācija var būt augstāka (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Ģeotermālā aktivitāte arī var kalpot kā dabīgs arsēna savienojumu avots virszemes ūdeņos un augsnē. Ar arsēna savienojumiem bagāti ģeotermālie ūdeņi veidojas arsenopirīta minerālu saturošiem iežiem uzkarstot vairāk nekā par 200 °C. Arsenopirīta uzkaršanas rezultātā, apkārtējā vidē izdalās arsēna savienojumi, kas nonākot saskarsmē ar virszemes ūdeņiem rada piesārņojumu (Bundschuh & Maity, 2015).

Arsēna savienojumi vidē var nokļūt arī antropogēnas darbības rezultātā, piemēram, zelta ieguves procesā - atmosfērā tiek emitēti arsēnu saturošu minerālu putekļi. Arsēna savienojumi rodas arī tērauda galvanizācijas un ādu miecēšanas rūpnieciskajā ražošanā, jo, šo procesu nodrošināšanai, izmanto arsēnu saturošus savienojumus. Arī farmācijas nozare rada arsēnu saturošu savienojumu emisiju vidē, jo medikamentu ražošanā tiek izmantoti arsēnu saturoši preparāti. Agrāk arsēna savienojumus izmantoja arī koksnes aizsarglīdzekļu ražošanā un augšanas stimulatoru sastāvā lopkopībā (Parga et al., 2009; Mandal & Suzuki, 2002).

Nozīmīgs arsēna savienojumu avots vidē ir arī ogļu dedzināšana. Arsēnam ir tieksme saistīties uz ogle virsmas. Ogļu ieguves baseinos, kas atrodas reģionos, kur novērojamas augstas arsēna koncentrācijas pamatiezī, parasti ir augsts arsēna saturs oglēs (Yudovich & Ketr, 2005).

Spēkstacijās, kuru darbība tiek nodrošināta ar oglēm, ogļu sadegšanas procesā lielākā daļa uz oglēm saistītā arsēna pārvēršas gāzveida savienojumos. Tiek lēsts, ka arsēnu saturošu ogļu dedzināšana rada 2 - 5 % no kopējām arsēna savienojumu emisijām globāli, kas rodas antropogēnas darbības rezultātā (Sterling & Helble, 2003). Spēkstacijās, kur tiek dedzinātas ogles pulvera veidā, lielākā daļa saistītā arsēna pārvēršas gāzveida savienojumu un mikrodaļiņu sastāvā, un tikai neliela daļa arsēna paliek ogļu pelnos. Tā kā elektrostatiskie uztvērēji uztvert 97 - 99 % smalko daļiņu, tās nenonāk apkārtējā vidē, taču rodas problēmas ar savākto daļiņu uzglabāšanu. Arsēnu saturošajām smalkajām daļiņām nonākot saskarsmē ar ūdeni, atbrīvojas sorbētais arsēns, kas, dažādu savienojumu veidā, var nonākt apkārtējos ūdeņos (Yudovich & Ketr, 2005).

Arī metalurģijas nozare ir nozīmīgs arsēna savienojumu emisijas avots. Tā kā vara rūdu sastāvā ir arsēnu saturoši minerāli, to attīrīšanas procesā rodas arsēnu saturoši izgarojumi. Vara rūdas attīrīšanas mērķis ir atdalīt pēc iespējas vairāk arsēna no attīrāmās rūdas, lai iegūtu

tīru varu, tādēļ attīrīšanas tehnoloģijas ir pēc iespējas labāk pielāgotas arsēna atbrīvošanai gāzveida fāzē (Helsen, 2005).

Arsēna sadalījums dažādās fāzēs pēc rūdu attīrīšanas procesa nav zināms, tomēr ir zināms, ka arsēna koncentrācija izplūdes gāzēs ir aptuveni $0,47 \text{ mg/m}^3$, kas ir aptuveni uz pusi mazāk nekā noteikts likumdošanā (1 mg/m^3). Šāda arsēna savienojumu koncentrācija izplūdes gāzēs tiek sasniegta, gāzu attīrīšanas procesā pievienojot kaļķi, tādējādi uz filtriem izveidojas plāna putekļu kārtiņa, kas sorbē arsēna savienojumus. Tomēr, globālais atmosfērā emitētais arsēna savienojumu daudzums, ko rada, vara rūdas kausēšana, ir ievērojams - aptuveni 300 kg/gadā (Riveros et al., 2001).

1.4. Arsēna toksiskums un ietekme uz dzīvajiem organismiem

Pastāv vairākas iespējas, kā cilvēka organismā var nonākt arsēns un tā savienojumi - dzerot ar arsēna savienojumiem piesārņotu ūdeni, ieelpojot atmosfērā esošus arsēna savienojumus, taču galvenokārt uzņemot tos no pārtikas (Mandal & Suzuki, 2002; Cullen & Reimer, 1989). Arsēnam ir tieksme akumulēties gan sauszemes, gan ūdens ekosistēmās. Visaugstākā bioakumulēšanās pakāpe raksturīga ūdens dzīvniekiem (Kļaviņš un Roska, 1998). Tā kā arsēns dažādu savienojumu veidā mēdz uzkrāties augos, tas caur augiem var nokļūt dzīvniekos un pa barības ķēdi var nonākt arī cilvēka organismā (Wang & Mulligan, 2006). Lai gan daudzas pasaules valstis ir mēģinājušas risināt problēmas, kas saistās ar arsēna piesārņojumu un tā toksisko ietekmi uz dzīvajiem organismiem, joprojām nav izstrādātu efektīvu līdzekļu pilnīgai problēmas risināšanai.

Identificēt saindēšanos, ar arsēna savienojumu izraisītām slimībām, ir samērā grūti, jo līdzīgi simptomi ir arī citām slimībām. Pat nelielos daudzumos arsēns un tā savienojumi var izraisīt dažādas slimības - nopietnus nervu sistēmas traucējumus, sirds asinsvadu slimības (Xu, 2004; Huang et al., 2003). Nopietna slimība, kas saistīta ar saindēšanos ar arsēnu, ir "melnās pēdas" (*Black foot disease*) slimība. Melnās pēdas slimība ir asinsvadu slimība, kas izraisa gangrēnu. Melnās pēdas slimības pirmie simptomi ir aukstums un nejūtīgums pēdās, retāk plaukstās. Saindēšanos neārstējot, rodas čūlas uz pēdām vai plaukstām saindēšanās pēdējās stadijās veidojas arī gangrēna. Pēdējā slimības stadijā raksturīgas arī dedzinošas sāpes gangrēnas skartajās vietās. Pētot slimības iemeslus Taivānā, tika konstatēts, ka slimību izraisīja dzeramā ūdens piesārņojums ar arsēnu, jo akās arsēna savienojumu koncentrācija pārsniedza $350 \mu\text{g/l}$ (Chen, 2011). Arsēna savienojumiem nonākot cilvēka organismā nelielos daudzumos, tie relatīvi neilgā laikā tiek izvadīti no organisma. Arsēnam atrodoties cilvēka organismā ilgtermiņā, tas var izraisīt dažādas slimības (Morales et al., 2000).

Hroniskas arsēna saindēšanās izpausmes ir ādas hiperpigmentācija, hiperkeratoze, ādas lobīšanās, matu izkrišana un ādas vēzis. Uz nagiem var parādīties baltas līnijas (*Mees lines*). Iespējami maņu un kustības nervu traucējumi, kā arī nieru un aknu darbības traucējumi. Iepriekš minētās izpausmes parasti tiek novērotas pacientiem, kas arsēna ietekmei pakļauti relatīvi ilgi (Ratnaik, 2003).

Atšķirībā no hroniskas arsēna izraisītas saindēšanās, akūtas saindēšanās gadījumā saindēšanās izpausmes parādās aptuveni stundas laikā. Tūlītēja saindēšanās ar arsēnu var izpausties kā vemšana, asiņains vai ļoti tumšs urīns, caureja, spēcīgas sāpes vēderā, eritrocītu sairšana (hemolīze) un strauja atūdeņošanās. Bieži vien novērojama arī tirpšana un nejūtīgums ekstremitātēs, muskuļu krampji un stipras saindēšanas gadījumā var iestāties arī nāve (Ratnaik, 2003).

Precīzs arsēna toksiskuma izpausmes mehānisms joprojām nav zināms - tas saistīts ar sarežģītām arsēna pārvērtībām metabolisma procesos un turpmāko mijiedarbību ar dažādām makro molekulām. Neorganiskā arsēna formas cilvēka organismā tiek absorbētas daudz vieglāk nekā organiskās formas, jo tām ir raksturīga augstāka šķīdība lipīdos. Arsēnam, galvenokārt As(III) formai, ir tieksme saistīties ar cilvēka organismā esošajiem sērūdeņražiem, piemēram, glutationu un cisteīnu, kā rezultātā būtiski tiek traucēta enzīmu darbība, kas noved pie apgrūtinātas glikozes uzņemšanas, pavājinātas glikoneoģenēzes un oksidatīvās fosforilēšanās (Zhanga et al., 2000).

Cits arsēna toksiskās izpausmes mehānisms izpaužas kā piruvātu enzīmu dehidroģenēzes kavēšana, kas saistīta ar arsēna saistīšanos ar sērūdeņražiem. Piruvātu enzīmu dehidroģenēzes kavēšana organismā samazina piruvātu pārveidi acetilkoenzīmā A (CoA), kas savukārt negatīvi ietekmē Krebsa ciklu un adenozīna trifosfāta (ATP) biosintēzi (Bergquista et al., 2009). Nozīmīga arsēna negatīvā ietekme uz organismu ir arī glutaciona sintēzes traucēšana, kas ir viens no spēcīgākajiem šūnu antioksidantiem (Miller et al., 2002).

1.5. Izmantojamās metodes ūdeņu attīrīšanai no arsēna savienojumiem

Lai attīrītu ūdeņus no arsēna savienojumiem, tiek izmantotas dažādas ūdeņu attīrīšanas metodes, kā, piemēram, koagulācija, sorbcija, jonu apmaiņa, reversā osmoze u.c. Lai efektīvi attīrītu ūdeņus no arsēna savienojumiem, ir svarīgi zināt ne tikai ūdenī esošā arsēna koncentrāciju, bet arī vides reakciju un arsēna atrašanās formu ūdenī. Pielietojamās ūdeņu attīrīšanas metodes izvēli un metodes efektivitāti nosaka arsēna atrašanās forma ūdens vidē (Ungureanu et al., 2015).

Koagulācija ir plaši izmantota metode ūdeņu attīrīšanā, lai iegūtu dzeramo ūdeni. Koagulācijas process balstīts uz koloīdu destabilizēšanu. Destabilizācijas rezultātā tiek neutralizēti spēki, kas attur koloīdās daļiņas no salipšanas. Katjoniskajiem koagulantiem piemīt pozitīvi lādēti elektriskais lādiņš, kas palīdz samazināt koloīdo daļiņu negatīvo lādiņu, kā rezultātā koloīdās daļiņas salīp kopā, veidojot lielākas daļiņas. Koagulācijas procesa nodrošināšanai ir nepieciešama strauja maisīšana, lai koagulantu vienmērīgi izkliedētu attīrāmā ūdens tilpumā (Pallier et al., 2010).

Lai gan koagulācijas metode nav speciāli izstrādāta, lai attīrītu piesārņotus ūdeņus no arsēna savienojumiem, veiktajos pētījumos ir noskaidrots, ka, izmantojot alumīnija un dzelzs sāļus kā koagulantus, ir iespējams samazināt arsēna koncentrāciju ūdens vidē (Gregor, 2001; Li et al., 2016).

Ar arsēna savienojumiem piesārņotu ūdeņu attīrīšana, izmantojot koagulācijas metodi, balstās uz šķīstošu As(V) savienojumu pārveidošanu nešķīstošs. Pārveidošanās notiek, pateicoties As(V) jonu un savienojumu sorbcijai uz flokulu virsmas ūdens straujās maisīšanas stadijā. Nešķīstošie As(V) savienojumi kopā ar flokulām no ūdens vides tiek izvadīti dzidrināšanas un filtrācijas stadijās. Hlorēšanas stadijā, ūdenī atlikušie As(III) joni tiek pārveidoti par As(V) joniem. Pēc ūdens attīrīšanas, šķīstošie As(V) savienojumi un joni pieļaujamā koncentrācijā var palikt attīrītajā ūdenī. Lai gan pirmējā hlorēšana palīdz samazināt As(III) jonu koncentrāciju attīrāmajā ūdenī, tā nav ieteicama, jo hlora joniem reaģējot ar organiskajiem savienojumiem, var veidoties nelabvēlīgi dezinfekcijas blakusprodukti un smakas (Gregor, 2001).

Jonu apmaiņa ir efektīva metode ūdeņu attīrīšanai no arsēna savienojumiem, ja tiek izmantoti hlorīdu bāzu jonapmaiņas sveķi. Ja attīrāmā ūdens pH ir tuvu neitrālam As(V) joniem piemīt anjoniskas īpašības, kas ļauj tiem elektrostātiski pieķerties izmantoto sveķu virsmai. Šī metode nav efektīva, ja attīrāmajā ūdenī arsēna joni atrodas neuzlādētā As(III) formā, šādā gadījumā pirms ūdens attīrīšanā izmantojot jonu apmaiņas sveķus, nepieciešams veikt ūdens oksidēšanu, kas nodrošina As(III) jonu pārveidi par As(V) joniem (Dambies, 2004). Jonapmaiņas sveķu izmantošanas lielākā priekšrocība ir tāda, ka pēc attīrāmā ūdens pirms oksidēšanas veikšanas, metodes efektivitāte nav atkarīga no attīrāmā ūdens vides pH, kā arī jonapmaiņas sveķu spēja saistīt arsēnu ūdens vidē, kurā arsēna koncentrācija ir >2 mg/l (Mohan & Pittman, 2007; Mondal et al., 2006). Metodes trūkums ir traucējošo jonu ietekme uz efektivitāti, ar kādu arsēns spēj elektriski saistīties uz jonapmaiņas sveķu virsmas. Nitrāti, sulfāti un citas dabīgos ūdeņos esošas savienojumu grupas, saistoties ar jonapmaiņas sveķiem, konkurē ar arsēna savienojumiem, tādējādi samazinot saistīšanās iespējas arsēnam.

Traucējošo jonu klātbūtne rada risku arsēnam atgriezties attīrītajā ūdeni, tādēļ ir nepieciešams jonu apmaiņas sveķus reģenerēt, taču tas, kopā ar nepieciešamību veikt ūdens pirmsoksidēšanu, ievērojami palielina metodes izmaksas (Bacocchi et al., 2005).

Hlorīdu bāzu jonapmaiņas sveķu vietā ir iespējams izmantot ar metāliem, piemēram, dzelzi apstrādātus jonapmaiņas sveķus vai helātus, jo tiem piemīt spēja saistīt gan As(V), gan As(III) formas (Dambies, 2004).

Reversā osmoze ir viena no vecākajām membrānu filtrācijas metodēm. Reversā osmoze tiek uzskatīta par visefektīvāko tehnoloģiju, lai attīrītu nelielu ūdens daudzumu no arsēna savienojumiem, līdz pieļaujamai koncentrācijai (Shih, 2005).

Reversās osmozes membrānas sastāv no ļoti niecīgām porām. Poru izmērs parasti ir robežās no 0,1 līdz 5000 nm atkarībā no membrānas tipa (Schneider & Middlebrooks, 1983). Šķīduma transports membrānās tiek nodrošināts pa brīvajām vietām, kas atrodas starp membrānu veidojošā polimēra slāņiem. Pētījumi, kas veikti 20. g.s. beigās, izmantojot celulozes acetāta reversās osmozes membrānas, pierāda, ka metodes efektivitāte attīrīt piesārņotu ūdeni no As(V) joniem augsta spiediena apstākļos (400 psi) ir 90 % (Clifford et al., 1986; Fox, 1989), taču attīrīšanas efektivitāte no As(III) joniem ir 70 % (Ning, 2002). Lai gan attīrāmā ūdens oksidēšana palielina arsēna formu sorbcijas efektivitāti, izmantojot reversās osmozes tehnoloģiju, tā nav pielietojama, jo pastāv risks bojāt reversās osmozes membrānas (Liao, 2007).

Sorbcija ir viena no perspektīvākajām metodēm ūdeņu attīrīšanā no piesārņojošām vielām. Par sorbcijas procesiem sauc procesus, kuros kāda viela uzsūc sevī citu vielu. Tiek izšķirti četri sorbcijas veidi: fizikālā adsorbcija, absorbcija, hemosorbcija un kapilārā kondensācija (Čakste, 1984). Tā kā adsorbcija un absorbcija bieži vien notiek vienlaicīgi, to pieņemts dēvēt vienā vārdā – sorbcija. Absorbcijas pamatā ir šķidrā vai gāzveida fāzē esošas vielas saistīšana citas vielas tilpumā, parasti šķidrās, retāk cietās vielas tilpumā. Adsorbcija ir process, kurā viena viela uz virsmas uzsūc citu vielu. Par hemosorbciju sauc sorbciju, kurā viena viela ķīmiski saistās pie otras, veidojot kovalentas saites. Paaugstinot temperatūru, pastiprinās hemosorbcija, jo daļiņas sāk kustēties straujāk, tādējādi veicinot ķīmiskas reakcijas; temperatūrai pazeminoties, spēcīgāka kļūst fizikālā adsorbcija. Fizikālo sorbciju nodrošina Van der Vālsa spēks un elektrostatiskie spēki starp sorbāta molekulām un sorbenta virsmas atomiem (Čakste, 1984; Rauhvargers, 1996). Vielu, kas tiek saistīta pie citas vielas, sauc par sorbātu, taču vielu, uz kuras notiek sorbēšanās sauc par sorbentu (Čakste, 1984).

Izmantojot vielu savstarpējās saistīšanās īpašības, izmantojot sorbentus, ir iespējams attīrīt piesārņotus ūdeņus. Uz sorbentu virsmas sorbējas piesārņojošās vielas, kuras vēlāk, kopā ar sorbentu, tiek iznestas no ūdens vides. Galvenās sorbcijas metodes priekšrocības ir efektivitāte, vienkārša izmantošana un spēja iznest piesārņojošās vielas no ūdens vides, kurā piesārņojošo vielu koncentrācija ir relatīvi zema.

Galvenie faktori, kas ietekmē sorbciju, ir sorbāta fizikāli-ķīmiskās īpašības un piesārņojošās vielas koncentrācija, kā arī vides temperatūra un pH, traucējošo jonu klātbūtne. Sorbcijas efektivitāti ietekmē arī sorbenta īpašības, piemēram, īpatnējās virsmas laukums un porainība.

Sorbentus var iedalīt porainos un neporainos materiālos. Neporainiem sorbentiem piemīt relatīvi maza ārējā sorbcijas virsma. Pie neporainiem sorbentiem pieskaitāms stikls, tērauda lodītes un mālu minerāli. Porainiem sorbentiem piemīt relatīvi liela iekšējā sorbcijas virsma, tomēr porainiem materiāliem sorbcijas virsma nav noteicošais faktors sorbcijas kapacitātei. Neporainiem sorbentiem maksimālais sorbcijas daudzums ir atkarīgs no īpatnējās virsmas platības, uz kuras sorbātam ir iespējams sorbēties (Lin & Wu, 2001).

Tā kā sorbcijas izmaksas, izmantojot sintētiskos sorbentus, var būt ļoti augstas, pasaulē aizvien vairāk tiek pētīta biosorbcija. Biosorbcijas nodrošināšanai kā sorbents tiek izmantoti bioloģiski materiāli. Biosorbcija ir fizikāli un ķīmiski neatkarīgs process, kas balstīts uz dažādiem mehānismiem, ieskaitot adsorbciju un absorbciju, jonu apmaiņu, virsmas kompleksveidošanos un izgulsnēšanos (Fomina & Gadd, 2014). Biomateriālu izmantošanas galvenā priekšrocība ir to pieejamība, lētās izmaksas un nekaitīgums videi.

1.6. Dzelzs savienojumus saturoši arsēna sorbenti

Nozīmīgas nākotnes perspektīvas trešās pasaules valstīs saistībā ar arsēna savienojumu izņemšanu no pazemes un virszemes ūdens, ir saskatāmas dzelzi saturošu savienojumu izmantošanā, kas skaidrojams ar to efektivitāti un lētajām izmaksām (Ramaswamiet et al., 2001; Su & Puls, 2001). Dzelzs un to savienojumu sorbenti ir visplašāk lietotie arsēna sorbenti ar ļoti augstu sorbcijas kapacitāti, arī to izmaksas ir relatīvi lētas. Dzelzs sorbenti spēj oksidēt As(III) par As(V) un lielāko daļu no tiem ir iespējams reģenerēt. Dzelzs sorbenti nav efektīvi attiecībā uz arsēna jonu un savienojumu sorbciju, ja attīrāmā ūdens vide ir bāziska ($\text{pH} > 8$) (Mohan & Pittman, 2007).

Arsēna jonu un savienojumu sorbcijai ūdens vidē iespējams izmantot dzelzs skaidas. Dzelzs skaidas sastāv no nulles valenta dzelzs (Fe^0). Fe^0 ir plaši izmantots reaģents vides

ķīmijā. Tas tiek izmantots, lai iznīcinātu hlorogļūdeņražus un aizvāktu no vides neorganisko piesārņojumu, piemēram, hromātus (CrO_4^{4-}). Fe^0 ir arī izrādījies efektīvs arsēna sorbents attiecībā uz As(III) un As(V) formu (Su & Puls, 2001). Fe^0 ir spēcīgs reducētājs, tādēļ tas ir efektīvs reaģents vides sanācijā attiecībā uz neorganisko un organisko arsēnu. Cita Fe^0 priekšrocība ir tāda, ka tas ir relatīvi lēts un netoksisks reaģents. Veiktie pētījumi rāda, ka Fe^0 ir spējīgs saistīt arsēna savienojumus ūdens vidē ar zemu pH vērtību un augstu sulfītu koncentrāciju. Lai gan Fe^0 reducēšanas spējas samazinās ūdens vidē ar pH tuvu neitrālam, dzelzs hidroksīdi, kas veidojas uz Fe^0 virsmas pH neitrālā ūdens vidē, ir efektīvi As(V) un As(III) sorbcijas kodoli (Smedley et al., 2002).

Pētījums, kas veikts 2001. gadā, liecina, ka izmantojot dzelzs skaidas As(III) sorbcijā, sorbcijas efektivitāte ir ļoti augsta un saistīšanās notiek ļoti strauji, aptuveni 98 % arsēna jonu tika sorbēti 3 stundu laikā. Taču jāatzīmē, ka sorbcija tika pētīta tikai As(III) joniem. Tika izpētīts, ka sulfīdu klātbūtne paātrina sorbcijas procesu, savukārt fosfātu klātbūtne to palēnina (Ramaswami, 2001).

Izmantojot dzelzs skaidas kā sorbentu, anaerobos apstākļos Fe^0 tiek oksidēts par Fe^{2+} . Fe oksidēšanās procesā, ūdens vidē samazinās skābekļa daudzums, kā rezultātā veidojas dzelzs oksīds un bezskābekļa apstākļi. Reducēšanās procesā, attīrāmā ūdens vidē izgulsnējas arsenopirīts (FeAsS), tādēļ ir svarīga izšķīdušu sulfātu klātbūtne attīrāmajā ūdenī. Dzelzs oksīda slānis var izveidoties arī uz Fe^0 virsmas korozijas rezultātā, kas ir piemērots arsēna savienojumu saistīšanai (Ramaswami, 2001).

$14\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{AsO}_3^{3-} + 14\text{H}^+ \rightarrow \text{FeAsS} + 13\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (FeAsS izgulsnēšanās reakcija)

Arsēna jonu un savienojumu sorbcijai iespējams izmantot arī ar dzelzi pārklātu smilti. Smiltis var tikt pārklāta, izmantojot amorfu dzelzs oksīdu vai dzelzs hidroksīdu. Šādi modificētam augsnes apakšējo slāņu materiālam piemīt augsta sorbcijas kapacitāte attiecībā uz dažādiem joniem, to skaitā As(V) (Pierce & Moore, 1982). Kvarca smiltis var tikt pārklāta arī ar dažādiem dzelzs sāļiem, šādi modificētai smiltij ir augstas sorbcijas spējas attiecībā uz As(V) joniem piesārņotos pazemes ūdeņos (Joshi & Chaudhuri, 1996).

Pētījumi liecina, ka, izmantojot dzelzs savienojumus, ir iespējams pārklāt ne tikai kvarca smilti, bet arī polimērmateriālus (Katsoyiannis & Zouboulis, 2002). Ūdens filtrācija, izmantojot sorbentus, kas pārklāti ar dzelzs savienojumiem, ir relatīvi jauna pieeja, tādēļ pastāv iespēja atklāt jaunus, vēl efektīvākus, dzelzs savienojumu sorbentus.

Dzelzs hidroksīda (FeOOH) granulas ir vēl viens plaši izmantots materiāls As(V) un As(III) jonu un savienojumu izņemšanai no ūdens vides. FeOOH granulas pirmo reizi tika sintezētas Vācijā (Berlīnes Tehniskajā universitātē) (Pal, 2001). FeOOH granulas ir visvienkāršākais, drošākais un efektīvākais veids, kā attīrīt ar arsēnu piesārņotus gruntsūdeņus. FeOOH granulas ir vāji kristalizēts FeOOH, kas pagatavots sajaucot FeCl₃ šķīdumu ar NaOH šķīdumu, iegūstot FeOOH nogulsnes. FeOOH granulū izmantošana arsēna sorbcijā balstās uz piesārņota ūdens plūšanu caur FeOOH granulām, kā rezultātā As(V) un As(III) saistās uz FeOOH virsmas (Driehaus, 1998).

Izpētīts, ka antimona jonu un savienojumu sorbciju uz dažādiem sorbentiem ir iespējams palielināt, modificējot tos ne tikai ar dzelzs oksīdu, bet arī ar jauktiem metāla oksīdiem, piemēram, Fe-Mn bināro oksīdu. Tā kā antimons un arsēns, pēc ķīmiskajām īpašībām ir līdzīgi elementi, bināro oksīdu izmantošana, iespējams, ir efektīva arī arsēna sorbcijai. Fe-Mn binārā oksīda augstā sorbcijas spēja, salīdzinājumā ar dzelzs oksīdu un mangāna oksīdu atsevišķi, iespējams, saistīta ar lielāku virsmas laukumu, kas nodrošina lielāku sorbcijas kapacitāti (Xu et al., 2011).

As(V) jonu un savienojumu sorbcijā, ir iespējams izmantot arī dabīgus, dzelzi saturošus minerālus. 1996. gadā veikts pētījums liecina, ka As(V) jonu sorbciju uz getīta (FeO(OH)) virsmas, galvenokārt ietekmē vides pH un traucējošie joni, piemēram, fosfātjoni un molibdēns (Manning & Goldberg, 1996).

Pētījumi liecina, ka, impregnējot biomasu ar dzelzs savienojumiem, tiek paaugstināta biomasas sorbcijas kapacitāte attiecībā uz As(V) (Xu et al., 2016). Ar dzelzs hlorīdu (FeCl₃) impregnētas granulas skābā vidē (pH 3,4) spēj sorbēt 22,6 mg Sb(V) uz vienu g sorbenta, taču neapstrādātas granulas pie pH 2 sorbē tikai 3,8 mg/g (Wang et al., 2014). Tā kā antimons, atbilstoši ķīmisko īpašību kopumam, ir ļoti līdzīgs arsēnam, šādas granulas būtu iespējams izmantot arī As(V) jonu un savienojumu sorbcijā. Ansones-Bērtiņas veiktie pētījumi liecina, ka uz nemodificētiem salmiem un niedrēm arsēna jonu sorbcija praktiski nenotiek, taču ar dzelzs savienojumiem apstrādājot salmus un niedres tiek būtiski palielināta sorbcijas kapacitāte. Tomēr ar dzelzs savienojumiem modificēti salmi izmantojami ūdeņu attīrīšanai, kuros arsēna savienojumu koncentrācija ir relatīvi zema (Ansones-Bērtiņa, 2015).

Kā efektīvi arsēna savienojumu sorbenti ūdens vidē, ir izmantojami arī ar dzelzs šķīdumiem modificēti dabīgie māli. Pētījumi liecina, ka pēc modifikācijas ar dzelzs šķīdumiem, piemēram, FeSO₄ un FeCl₃, dabīgo mālu sorbcijas spējas divkārtas. Noskaidrots, arī ka modificēto mālu sorbcijas spēju ietekmē vides pH (Te et al., 2015).

2. MATERIĀLI UN METODES

2.1. Izvēlētie materiāli un lauka darbi

2.1.1. Materiālu izvēle

Par pētījumā izmantotajiem materiāliem tika izvēlēti Latvijā relatīvi maz sastopamie triasa un juras perioda māli. Izvēlētajiem māliem, pirms un pēc modificēšanas ar dzelzs hidroksīdu, tika pētītas fizikālās un ķīmiskās īpašības, lai pēc iespējas labāk savstarpēji salīdzinātu dabīgo mālu īpašības un noteiktu modifikācijas procesā radušās izmaiņas. Rezultātu labākai salīdzināšanai tika pētīti ne tikai dabīgi mālu paraugi, bet arī rūpnieciski attīrīts, analītiski tīrs montmorilonīta mālu minerāls, kas palīdz labāk salīdzināt dabisko mālu modifikācijas procesā radušās izmaiņas un sorbcijas eksperimentu rezultātus.

Juras māli Latvijā sastopami tikai dienvidrietumu daļā (Latvijas ģeoloģiskā karte, 1998). Juras mālu sastāvā ir augsts organisko vielu piemaisījums, tādēļ juras māliem raksturīga tumši pelēka, reizēm pat melna krāsa. Juras perioda māliem ir augsts potenciāls inovatīvai izmantošanai, sakarā ar mālu mineraloģisko sastāvu (kaolinīts, illīts, smektīts) un augsto organisko vielu piemaisījumu. Juras māli ir Latvijā vienīgie, zemes virspusē atsegti, nozīmīgos daudzumos esoši, kaolinītu saturošie māli.

Triasa māli Latvijā sastopami tikai Liepājas un Saldus apkārtnē, taču Lietuvas ziemeļu daļā tie ir samērā plaši izplatīti (Latvijas ģeoloģiskā karte, 1998). Darbā izmantoto triasa mālu izcelsme ir Saltišķu māla karjers ZR Lietuvā netālu no Latvijas robežas. Triasa māliem ir raksturīgs augsts dzelzs oksīdu piejaukums, tādēļ tie parasti sastopami sarkanīgos toņos. Triasa perioda mālos galvenokārt dominē smektīta tipa mālu minerāli, kas tiem piešķir augstu katjonu apmaiņas kapacitāti, un lielu virsmas laukumu, līdz ar to triasa māliem raksturīga augsta sorbcijas spēja.

As(V) savienojumu sorbcijas izpēte uz dabīgo mālu modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu, sniegs labāku priekšstatu par dažādu apstākļu ietekmi uz mālu spējām sorbēt metaloīdus. Papildus dabīgajiem triasa un juras periodu māliem, pētījumā tika izmantots arī rūpnieciski attīrīts montmorilonīta mālu minerāls.

Montmorilonīta izpēte sniedz labāku priekšstatu par triasa mālu īpašībām, jo to sastāvā dominē montmorilonīta mālu minerāls (Kostjukovs u.c., 2010). Nelielos daudzumos montmorilonīta mālu minerāls sastopams arī juras perioda mālos (Pipira u.c., 2012). Darbā tika izmantots analītiski tīrs *ALDRICH Chemistry K10* montmorilonīta mālu minerāls.

2.1.2. Lauka darbi

Lauka darbi norisinājās 2015. gada augustā. Lauka darbu laikā Kurzemē tika ievākti juras perioda, Kelovejas laikmeta mālu paraugi. Paraugi tika ievākti no Zaņas, kā arī Papiles svītu nogulumiem.



2.1. attēls. Lēģernieku atradnes juras perioda mālu atsegums Lētīžas upes krastā (Foto: Oskars Purmalis)

Lai iegūtu Juras perioda mālu paraugs, Zaņas upes krastā tika izveidots atsegums (2.1. attēls). Paraugi no atseguma tika atdalīti, izmantojot lāpstu, un ievietoti paraugu maisiņos. Pēc lauka darbiem paraugi tika nogādāti laboratorijā, kur tie tika sagatavoti laboratoriskajām analīzēm un mālu modifikācijai ar dzelzs hidroksīdu.

2.2. Materiālu sagatavošana laboratorijas analīzēm un modifikācijai

Nepieciešamie piederumi:

- Gumijas cimdi;
- Paraugu maisiņi.
- 0,05 mm siets
- Piesta

Darba gaita. Vispirms vasaras lauka darbu laikā ievāktie juras perioda māli, laboratorijas apstākļos, tika izžāvēti. Pēc žāvēšanas, izmantojot cimodus, paraugus sadalīja mazākos agregātos. Sausie juras un triasa perioda māli pēc iespējas smalkāk tika saberzti porcelāna piestā un sijāti caur 0,05 mm sietu. Izsijāto materiālu saskāva paraugu maisīšos.

2.3. Mālu modificēšana ar dzelzs hidroksīdu

2.3.1. Mālu modificēšana izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas

Šajā metodē mālu modificēšana, izmantojot dzelzs hidroksīdu, saistīta ar dzelzs hidroksīda izgulsnēšanu uz mālu virsmas. Izmantojot šo metodi, ar dzelzs hidroksīdu tika modificēti juras un triasa perioda dabīgie mālu paraugi, kā arī analītiski tīrs montmorilonīta mālu minerāls.

Nepieciešamie reaģenti:

- Dzelzs(III) hlorīda heksahidrāts - $\text{FeCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Sigma Aldrich, Enola SIA pārfašējums, analītiski tīrs);
- Nātrija hidroksīds (NaOH) (Sigma Aldrich, Enola SIA pārfašējums, analītiski tīrs);
- Dejonizēts ūdens;

Nepieciešamie trauki un aparatūra:

- Mērcilindri (100 un 250 ml);
- Piltuves;
- Filtrpapīrs;
- Mērkolbas (0,5 un 2 l šķīdumu pagatavošanai);
- Vārglāzes (1 un 2 l);
- Tehniskie svāri *Kern EW* (min 0,5 g, max 3000 g, d = 0,01 g);
- Žāvskapis *Gallenkamp Plus II Oven*.

Darba gaita. Pagatavo 250 ml 0,25 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ šķīduma, kam pievieno 250 ml 3 M NaOH, iegūto šķīdumu iztur 3 h. Pēc tam, izveidojušās dzelzs hidroksīda nogulsnes, skalo 1 l vārglāzē dekantējot ar aptuveni 0,5 l dejonizēta H_2O . Iegūto dzelzs hidroksīdu sadala trīs vārglāzēs un katrai vārglāzei pievieno 100 g modificējamā māla. Iegūto masu kārtīgi samaisa,

filtrē un skalo ar 250 ml dejonizēta H₂O. Izfiltrēto masu žāvē istabas temperatūrā un tad 4 stundas 60 °C temperatūrā *Gallenkamp Plus II Oven* žāvskapī.

2.3.2. Mālu modificēšana saistot dzelzs hidroksīdu mālu struktūrā

Otrā mālu modificācijas metode no pirmās atšķiras ar to, ka modificācijas procesā dzelzs hidroksīds tiek saistīts māla minerālu struktūrā, nevis izgulsnēts uz mālu virsmas. Pēc šīs metodes ar dzelzs hidroksīdu tika modificēti juras un triasa perioda dabīgie māli, kā arī analītiski tīrs montmorilonīta mālu minerāls.

Nepieciešamie reaģenti:

- Dzelzs(III) hlorīda heksahidrāts - FeCl₃*6(H₂O) (Sigma Aldrich, Enola SIA pārfasējums, analītiski tīrs);
- Nātrija hidroksīds (NaOH) (Sigma Aldrich, Enola SIA pārfasējums, analītiski tīrs);
- Dejonizēts ūdens.

Nepieciešamie trauki un aparatūra:

- Mērcilindri (100 un 250 ml);
- Piltuves;
- Filtrpapīrs;
- Mērkolbas (0,5 un 2 L šķīdumu pagatavošanai);
- Vārglāzes (1 un 2 L);
- Tehniskie svāri *Kern EW* (min 0,5 g, max 3000 g, d = 0,01 g);
- Žāvskapis *Gallenkamp Plus II Oven*.

Darba gaita. Pagatavo 100 ml 1 M FeCl₃ un 300 ml 1 M NaOH šķīdumus. 100 g katra modificējamā māla iesver atsevišķā 250 ml vārglāzē un aplej ar 100 ml pagatavotā 1 M FeCl₃ šķīduma. Iegūtās masas rūpīgi samaisa un 3 stundas žāvē istabas temperatūrā, ik pēc stundas samaisot. Pēc žāvēšanas masu iztur istabas temperatūrā uz 24 stundām. FeCl₃ pārākumu dekantē un nogulsnes skalo ar 100 ml dejonizēta H₂O un ļauj nogulsnēm izsēsties. Katrai vārglāzei ar nogulsnēm pievieno 300 ml pagatavotā 1 M NaOH šķīdumu. Iegūto masu iztur 2 stundas, dekantē un filtrē caur filtrpapīru. Izfiltrēto masu žāvē *Gallenkamp Plus II Oven* žāvskapī 4 stundas 60 °C temperatūrā.

2.4. Mālu fizikālo un ķīmisko īpašību noteikšana

2.4.1. Apmaiņas bāzu summas noteikšana izmantojot bārija hlorīda izvilkuma metodi

Tā kā māla daļiņas ir elektronegatīvi lādētas, māliem apmaiņas bāzu summa sakrīt ar KAK, izņemot juras māliežus, jo tiem raksturīgs organisko vielu piejaukums. Humusvielas var būt lādētas gan negatīvi gan pozitīvi (Nikodemus u.c., 2009).

KAK ir jonu summārais daudzums, kas fizikāli ķīmisko procesu rezultātā var tikt apmainīts negatīvi lādētajās virsmas vietās (Bache, 1976). Tā kā bārija hlorīds ir labs flokulants, tam piemīt spēja aizvietot uz materiāla virsmas saistītos trīsvērtīgos katjonus (Hendershot & Duquette, 1993).

Izmantojot BaCl₂ izvilkuma metodi, ir iespējams noteikt KAK dažādiem materiāliem. Apmaiņas bāzu summa tika noteikta dabīgiem juras un triasa periodu mālu paraugiem un analītiski tīram montmorilonīta mālu minerālam, kā arī māliem, kas modificēti, izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz modificējamo mālu virsmas.

Nepieciešamie reaģenti:

- Bārija hlorīda dihidrāts BaCl₂*H₂O (Sigma Aldrich, Enola SIA pārvasējums, analītiski tīrs);
- Dejonizēts ūdens.

Nepieciešamie trauki un aparatūra:

- 50 ml mēģenes ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Mērkolba (1 l) bārija hlorīda 0,1 M BaCl₂ pagatavošanai;
- 100 ml stikla burciņas ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Mērpipete (20 un 10 ml);
- Piltuves;
- Filtrpapīrs;
- Krafitājs *BioSan PSU-20i*;
- Analītiskie svāri *Kern ALJ 220-4* (max 220 g, d = 0,1 mg);
- Atomu absorbcijas spektrometrs ar liesmas atomizāciju *PerkinElmer AAnalyst 200*.

Darba gaita. Izžāvētus un izsijātus mālu paraugus iesver 50 ml stikla burciņās tuvu 2,5 g (piefiksējot patieso iesvaru). Stikla burciņām ar iesvērtajiem paraugiem pievieno 30 ml iepriekš sagatavota 0,1 M BaCl₂ šķīduma, sagatavojot arī tukšus paraugus, kuros netiek iesvērti mālu paraugi, kas kalpo kā standarta paraugi. Stikla burciņas liek kratītājā uz 4 h. Pēc kratīšanas, burciņu saturu caur filtrpapīru filtrē mēģenēs. Mēģenes ar izfiltrēto šķīdumu tiek nodotas analīzēm laboratorijā, kur šķīdumiem, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru *PerkinElmer AAnalyst 200* ar liesmas atomizāciju, acetilēna-gaisa liesmā ar fona korekciju, tiek noteiktas Na, Mg, K, Ca koncentrācijas.

2.4.2. Skenējošā elektronmikroskopa attēlu uzņemšana

Ar skenējošā elektronmikroskopa (SEM) palīdzību, ir iespējams iegūt materiāla attēlus ar augstu izšķirtspēju un palielinājumu. Elektronmikroskopa darbības princips balstās uz elektronu mijiedarbību ar pētāmā materiāla virsmu. Elektroniem iedarbojoties uz materiāla virsmu, tiek radīti dažādi signāli, kas satur informāciju par materiāla topogrāfiju un sastāvu. Nolasot signālu, sniegto informāciju ir iespējams iegūt attēlus, kuru izšķirtspēja ir labāka par 1 nm (Oatley et al., 1965).

SEM attēli tika uzņemti dabīgajiem juras un triasa perioda māliežiem un analītiski tīram montmorilonīta mālu minerāla kopumam, kā arī māliem, kas modificēti izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz to virsmas. SEM attēli tika uzņemti Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU), izmantojot *Tescan Mira/LMU* skenējošo elektronmikroskopu. Lai iegūtu kvalitatīvus attēlus, materiāls vispirms tika pārklāts ar plānu zelta slānīti un tad, izmantojot skenējošo elektronmikroskopu, sekundāro elektronu režīmā pie 15 kV liela darba sprieguma, tika iegūti mālu attēli ar 5 000 reizes lielu palielinājumu.

2.4.3. Mālu īpatnējās virsmas platības noteikšana

Mālu īpatnējās virsmas platība tika noteikta izmantojot Brunauera, Emeta un Tellera (BET) metodi. BET metode tiek izmantota, lai noskaidrotu pētāmā materiāla īpatnējās virsmas platību. Sorbentiem īpatnējā virsmas platība parasti tiek izteikta kā kvadrātmetri uz vienu gramu materiāla (m²/g). BET metodes pamatā ir gāzes molekulu fizikālā sorbcija uz pētāmā materiāla virsmas (Brunauer et al., 1938).

Pēc BET metodes, materiālu īpatnējo virsmas platību nosaka, slēgtā traukā ievietojot pētāmo materiālu un ievadot tajā gāzi. Pēc gāzēs ievadīšanas, tā sorbējas uz pētāmā materiāla virsmas, tādēļ tiek mērīta gāzes daudzuma samazināšanās sorbcijas rezultātā, pie noteiktas

temperatūras un spiediena (Sing et al., 1985). Parasti kā sorbāts tiek izmantota slāpekļa gāze, kuras piejaukumā ir hēlijs, kas kalpo kā nesējgāze.

Īpatnējās virsmas platības noteikšana, izmantojot BET metodi, tika veikta dabīgajam triasa perioda māla paraugam, kā arī analītiski tīram montmorilonīta mālu minerālam un māliem, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu, izmantojot abas modifikācijas metodes. Paraugi tika analizēti laboratorijā Polijā (*J.S.Hamilton Poland, Inspection and Laboratory testing*). Īpatnējā virsmas platība tika noteikta, izmantojot poru izmēra un virsmas laukuma analizatoru *Gemini2360*. Paraugi tika ievietoti slēgtā traukā un izturēti 100 °C temperatūrā 2 h hēlija atmosfērā. Slēgtā traukā tika pievienots slāpekļlis un mērītas tā spiediena izmaiņas.

2.4.4. Mālu minerālā sastāva noteikšana

Lai noteiktu pētījumā izmantoto mālu minerālo sastāvu, izmantotajiem materiāliem tika veikta pulvera rentgendifraktometrijas (PXRD) analīze, kas balstīta uz rentgenstaru izstarošanu uz pētāmo materiālu. Rentgenstaram iedarbojoties uz materiāla atomiem, notiek rentgenstaru difrakcija. Izmērot rentgenstara lūšanas leņķi, ir iespējams noteikt parauga minerālo sastāvu, jo katram atomam ir raksturīgs savs stara laušanas leņķis (Hradil et al., 2016).

PXRD analīze tika veikta gan dabīgajiem juras un triasa perioda mālu paraugiem un analītiski tīram montmorilonīta mālu minerālam, gan māliem, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu, izmantojot abas modifikācijas metodes.

PXRD analīze, pētījumā izmantotajiem māliem, tika veikta LU Ķīmijas fakultātē, izmantojot *Bruker D8 Advance* pulvera rentgendifraktometru sekojošos apstākļos:

- starojuma avots: Cu K α , $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$;
- anodspriegums: 40 kV;
- anodstrāva: 40 mA;
- K β filtrs: 0,02 mm bieza niķeļa folija;
- spraugas: diverģences 0,6 mm, pretizkliedes 8,0 mm;
- uzņemšanas diapazons: $2 \Theta = 3^\circ - 55^\circ$, solis $0,02^\circ$, soļa ilgums 0,5 s;
- impulsu skaitīšanas pozīciju jutīgais detektors *Lynx Eye*.

2.4.5. Furjē transformācijas infrasarkanā spektra iegūšana

Dabīgiem un ar dzelzs hidroksīdu modificētiem māliem, tika uzņemti Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FTIS). FTIS spektroskopiskās analīzes rezultāts ir

interferogramma, kas satur informāciju par konstatēto viļņu garumu un amplitūdu. Analizējot interferogrammu, ir iespējams noteikt funkcionālo grupu izmaiņas paraugos. FTIS spektrometrs sastāv no infrasarkanās gaismas avota, interferometra, parauga kameras un infrasarkanās gaismas detektora. FTIS darbības pamatā ir daudzkrāsainas gaismas sorbcija uz analizējamā materiāla, pie dažādiem gaismas viļņu garumiem (Griffiths & de Hasseth, 2007).

FTIS spektri tika uzņemti dabīgajiem juras un triasa perioda mālu paraugiem un analītiski tīram montmorilonīta mālu minerālam, kā arī to modifikācijai, izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas.

Nepieciešamie reāģenti:

- Kālija bromīds (KBr, 99,999 % SpectrosoL).

Nepieciešamie trauki un aparatūra:

- Ahāta piesta;
- Rokas prese;
- Infrasarkanā starojuma spektrometrs *Shimadzu IRTracer - 100*;
- Analītiskie svāri *Kern ALJ 220-4* (max 220 g, d = 0,1 mg);
- Datorprogramma *LabSolutions IR Software*.

Darba gaita. 0.01 g katra mālu parauga sajauc kopā ar 0.2 g analītiski tīra KBr un ahāta piestā saberž pēc iespējas smalkāk. Paraugu turētājā iesver 0.3 g iegūtā maisījuma. Paraugu turētāju ievieto rokas presē un saspiež, izveidojot caurspīdīgu slānīti. Pēc saspiešanas pārlicinās, vai caurspīdīgais slānītis ir vienmērīgs un tajā nav caurumu. Paraugu turētāju ar sapsēto paraugu, ievieto *Shimadzu IRTracer-100* FTIS spektrometrā un mēra parauga infrasarkanā spektru. Parauga infrasarkanos spektrus uzņem viļņa skaitļa intervālā no 450 līdz 4000 cm^{-1} ar izšķirtspēju 1 cm^{-1} . No FTIS spektrometra iegūtie spektri tika apstrādāti, izmantojot datorprogrammu, *LabSolutions IR Software*.

2.5. As(V) jonu sorbcijas eksperimenti

Sorbcijas eksperimenti tika veikti māliem, kas modificēti, izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas, lai noskaidrotu modificēto mālu As(V) savienojumu sorbcijas spējas dažādos vides apstākļos. As(V) jonu sorbcija, atkarībā no As(V) jonu koncentrācijas šķīdumā, tika veikta arī dabīgajiem juras un triasa perioda mālu paraugiem un analītiski tīram montmorilonīta mālu minerālam, ar nolūku salīdzināt mālu sorbcijas spējas pirms un pēc

modifikācijas ar dzelzs hidroksīda izgulsnēšanu uz to virsmas attiecībā uz As(V) savienojumiem.

2.5.1. As(V) jonu sorbcija atkarībā no As(V) koncentrācijas šķīdumā

Arsēna jonu un savienojumu sorbcija uz dabīgiem un ar dzelzs hidroksīdu modificētiem māliem atkarībā no As(V) jonu koncentrācijas šķīdumā tika pētīta, izmantojot dažādu koncentrāciju As(V) jonu šķīdumus. As(V) standartšķīdumi tika pagatavoti no dinātrija hidroģēnarsēnāta heptahidrāta ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Nepieciešamie reaģenti un aparatūra:

- $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (As(V) šķīdumu pagatavošanai);
- Dejonizēts ūdens;
- 65 % slāpekļskābe (HNO_3) trauku sagatavošanai.

Nepieciešamie trauki un aparatūra:

- Mēģenes (50 ml) ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Stikla burciņas (100 ml) ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Piltuves;
- Filtrpapīrs;
- Mērpipete (20 ml);
- Krautītājs *BioSan PSU - 20i*;
- pH-metrs *HANNA instruments pH 213 Microprocessor pH Meter*;
- Analītiskie svāri *Kern ALJ 220-4* (max 220 g, d = 0,1 mg);
- Atomu absorbcijas spektrometrs *PerkinElmer AAnalyst 200*.

Darba gaita. Sausus un izsijātus dabīgo un modificēto mālu paraugus iesver 100 ml stikla burciņās 0,5; 0,25; 0,1 un 0,05 g, piefiksējot patieso iesvaru. Sasvērtajiem paraugiem pievieno 40 ml iepriekš sagatavotu $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ šķīdumu, kurā As(V) koncentrācija ir 100 mg/l, papildus tiek sagatavotas burciņas ar $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ šķīdumu, kurām netika pievienots sorbents, kas kalpo kā standarta paraugi. Stikla burciņas ievieto kratītājā uz 24 stundām. Pēc kratīšanas paraugiem un izejas šķīdumiem tiek mērīts pH izmantojot *HANNA instruments pH 213 Microprocessor pH Meter* pH-metru un burciņu saturs tiek filtrēts mēģenēs caur filtrpapīru. Mēģenes ar izfiltrēto šķīdumu tiek nodotas analīzēm laboratorijā,

kur izfiltrētajiem šķīdumiem, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru *PerkinElmer AAnalyst 200*, tiek noteikta As(V) koncentrācija. No iegūtajiem rezultātiem veic As(V) sorbcijas aprēķinus, lai noteiktu efektīvāko sorbenta koncentrāciju. Pēc efektīvākās koncentrācijas noskaidrošanas, izmantojot sorbentu efektīvāko iesvaru un dažādu As(V) jonu koncentrāciju šķīdumus, ko iegūst, ar dejonizētu H₂O atšķaidot standartšķīdumu, kurā As(V) koncentrācija ir 1000 mg/l, tiek veikts atkārtots eksperiments.

2.5.2. As(V) jonu sorbcija atkarībā no šķīduma pH

Lai analizētu pH ietekmi uz ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu spēju sorbēt As(V) jonus, tika izmantoti Na₂HAsO₄ * 7H₂O (As(V) konc. 100 mg/l) šķīdumi, kuriem iestatītas pH vērtības robežās no pH 2-9.

Nepieciešamie reāģenti:

- As(V) 100 mg/l šķīdums (pagatavots no Na₂HAsO₄ * 7H₂O);
- Dejonizēts ūdens;
- 65 % slāpekļskābe (HNO₃) trauku sagatavošanai;
- 7 % slāpekļskābe (HNO₃) pH iestatīšanai;
- 0,1 M NaOH pH iestatīšanai.

Nepieciešamie trauki un aparatūra:

- Mēģenes (50 ml) ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Stikla burciņas (100 ml) ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Mērpipete (20 ml);
- Piltuves;
- Filtrpapīrs;
- Kratītājs *BioSan PSU-20i*;
- Analītiskie svāri *Kern ALJ 220-4* (max 220 g, d = 0,1 mg);
- pH-metrs *HANNA instruments pH 213 Microprocessor pH Meter*;
- Atomu absorbcijas spektrometrs *PerkinElmer AAnalyst 200*.

Darba gaita. Eksperiments tika veikts līdzīgi kā iepriekšējā eksperimentā, taču sorbenta iesvars tika samazināts uz pusi – 0,25 g un tika izmantots vienas koncentrācijas Na₂HAsO₄ *

7H₂O šķīdums, kurā As(V) koncentrācija ir 100 mg/l. Standartšķīdumam, izmantojot HNO₃ un NaOH šķīdumus, tika iestatīts pH robežās no 2 līdz 9.

2.5.3. As(V) jonu sorbcijas kinētikas pētījumi

Lai novērtētu As(V) jonu sorbciju uz modificētajiem māliem atkarībā no kontakta laika, tika izmantots Na₂HAsO₄ * 7H₂O (As(V) konc. 100 mg/l) šķīdums, ar kuru tika aplieti sorbenti un istabas temperatūrā kratīti 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 un 24 stundas.

Nepieciešamie reaģenti:

- As(V) 100 mg/l šķīdums (pagatavots no Na₂HAsO₄ * 7H₂O);
- Dejonizēts ūdens;
- 65 % slāpekļskābe (HNO₃) trauku sagatavošanai;

Nepieciešamie trauki un aparatūra:

- Mēģenes (50 ml) ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Stikla burciņas (100 ml) ar uzskrūvējamiem vāciņiem;
- Mērpipete (20 ml);
- Piltuves;
- Filtrpapīrs;
- Kratītājs *BioSan PSU-20i*;
- pH-metrs *HANNA instruments pH 213 Microprocessor pH Meter*;
- Analītiskie svāri *Kern ALJ 220-4* (max 220 g, d = 0,1 mg);
- Atomu absorbcijas spektrometrs *PerkinElmer AAnalyst 200*.

Darba gaita. Eksperiments tika veikts līdzīgi kā iepriekšējā eksperimentā, proti, sorbenta iesvars tika samazināts uz pusi, taču sorbcijas process norisinājās istabas temperatūrā 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 un 24 stundas.

2.5.4. Sorbcijas eksperimentu datu analīzes un apstrādes metodes

Sorbcijas eksperimentos iegūto datu apstrāde un analīze, kā arī sorbcijas pētījumu rezultātu piemērošana teorētiskajiem Lengmīra, Freindliha un Lagergrēna sorbcijas modeļiem tika veikta, izmantojot *Microsoft Office - Excel* programmatūru.

3. PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Mālu apmaiņas bāzu summa

Pētījumā izmantotajiem dabīgajiem juras un triasa perioda māliem, tika noteikta apmaiņas bāzu summa, izmantojot BaCl₂ izvilkuma metodi.

Māliem, kuru sastāvā nav vai ir relatīvi maz organisko vielu, apmaiņas bāzu summa sakrīt ar katjonu apmaiņas kapacitāti (KAK). Triasa perioda mālu paraugam, kā arī tā modifikācijai, apmaiņas bāzu summa sakrīt ar KAK, taču dabīgajiem juras perioda māliem ir raksturīga organisko vielu klātbūtne, tādēļ juras māla paraugiem un modifikācijai apmaiņas bāzu summa nesakrīt ar KAK. Turpmāk materiālu apmaiņas bāzu summa tiks apzīmēta kā KAK.

KAK izmantojot BaCl₂ izvilkuma metodi tika noteikta gan dabīgiem mālu paraugiem, gan to modifikācijai - izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas. Bāzisko apmaiņas katjonu (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺) koncentrācijas izfiltrētajiem šķīdumiem tika noteiktas, izmantojot *PerkinElmer AAnalyst 200* atomu absorbcijas spektrometru (AAS).

Bāziskie apmaiņas katjoni analizētajiem paraugiem tika aprēķināta izmantojot sekojošu formulu $\frac{meqKat}{100g} (Na, Mg, K, Ca) = \left(\frac{100 \cdot V_{BaCl_2} \cdot C_{kat}}{m}\right) / \left(\frac{1000 \cdot M_{kat}}{z}\right)$, kur V_{BaCl₂} – pievienotais bārija hlorīda tilpums (ml), C_{kat} – ar AAS noteiktā katjonu koncentrācija šķīdumā (µg/ml), m – analizējamā materiāla iesvars (g), M_{kat} – katjona molmasa (g/mol), Z – katjona lādiņš (Hendershot & Duquette, 1993).

Pēc SI sistēmas KAK pieņemts izteikt cmol(+)/kg. 1 cmol(+)/kg ir vienāds ar 1 meqKat/100g

KAK tika aprēķināta izmantojot formulu: $KAK = \Sigma \frac{meqKat}{100g}$. Ar AAS nomērītās bāzisko apmaiņas katjonu koncentrācijas un KAK aprēķinu rezultāti attēloti 3.1. tabulā.

3.1. tabula.

Apmāiņas katjonu koncentrācijas šķīdumā un aprēķinātā KAK, nemodificētiem un ar dzelzs hidroksīdu modificētiem dabīgajiem māliem (izstrādājis autors)

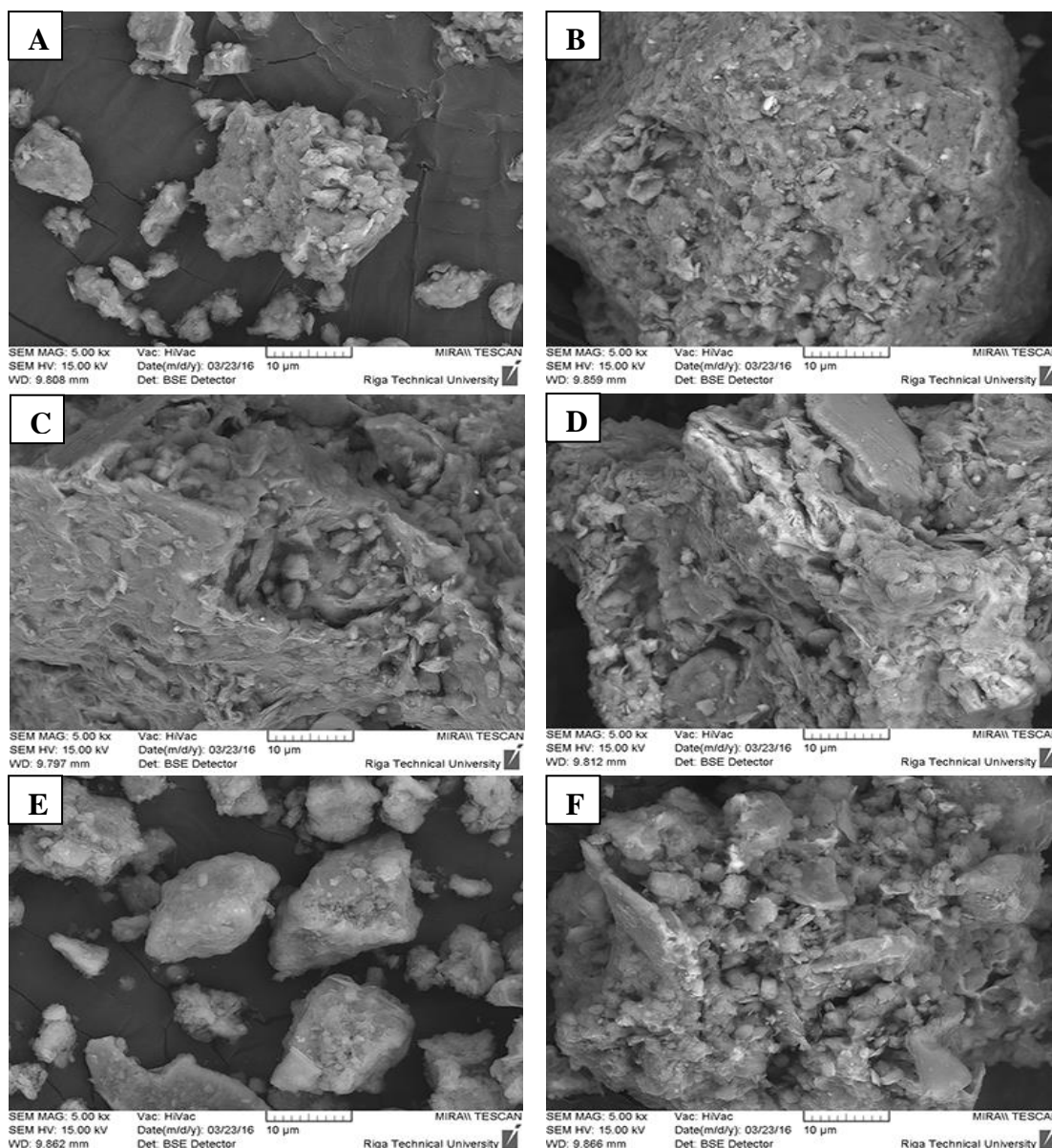
Māls	Modifikācijas metode	Na ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	KAK (cmol(+)/kg)
Juras māls	Nemodificēts	2,9	26,5	191,4	14,4	14,7
Triasa māls		2,6	105,5	234,5	34,5	25,6
Juras māls	Izgulsnējot dzelzs hidroksīdu	923,6	97	4788	101	73,2
Triasa māls		221,7	50,7	5986	25,0	47,2

3.1. tabulā apkopotie rezultāti norāda uz to, ka no dabīgajiem māliem visaugstākā KAK ir triasa perioda mālu paraugam (25,6 cmol(+)/kg). Tas varētu būt saistīts ar to, ka triasa perioda mālu stāvā dominē montmorilonīta mālu minerāls (Ulme u.c., 2010), taču juras perioda mālos dominē kaolinīta un illīta mālu minerāli, taču smektīta grupas minerāli sastopami tikai piejaukumos (Pipira u.c., 2012). Montmorilonīta mālu minerāla KAK ir 80 – 150 cmol(+)/kg, bet kaolinīta mālu minerālam 2 – 15 cmol(+)/kg (Nikodemus u.c., 2009). Dabīgo mālu KAK ietekmē arī to sastāvā esošie piejaukumi, piemēram, triasa perioda māliem raksturīgs laukšpatu, karbonātu un kvarca piejaukums, kas var sasniegt pat 50 % no mālu veidojošās masas (Kostjukovs u.c., 2010).

Salīdzinot abu dabīgo mālu KAK pirms un pēc modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu (3.1. tabula), redzams, ka juras perioda mālu KAK (73,2 cmol(+)/kg) ir augstāka par modificēta triasa perioda mālu parauga KAK (47,2 cmol(+)/kg). Tomēr, iespējams, ka paaugstināta KAK vērtība konkrēti nenorāda uz paaugstinātu KAK, jo materiālu modifikācijas procesā, dzelzs hidroksīda iegūšanai, tika izmantots NaOH un $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kā rezultātā radās $\text{Fe}(\text{OH})_3$ un NaCl. Kraso Na^+ pieaugumu analizētajos šķīdumos varētu skaidrot ar NaCl veidošanos, kā rezultātā juras perioda māla gadījumā, Na^+ daudzums modificētā parauga filtrātā pieauga 318 reizes. Triasa perioda mālam Na^+ daudzums izfiltrētajā šķīdumā pēc modifikācijas pieauga 85 reizes, kas arī ir ļoti ievērojams pieaugums. Neskatoties uz Na^+ un Ca^{2+} katjonu koncentrācijas pieaugumu, Mg^{2+} un K^+ koncentrācija filtrātā ir nedaudz samazinājusies, ko, iespējams, varētu skaidrot ar katjonu aizvietošanos vai stabilāku savienojumu veidošanu ar kādu citu elementu, mālu modifikācijas procesā.

Tomēr, salīdzinot 3.1. tabulā esošos datus par bāzisko katjonu daudzumiem modificēto paraugu filtrātā, var netieši secināt, ka modificētam juras perioda mālu paraugam, iespējam, ir labāka sorbcijas spēja kā modificētam triasa perioda mālam, jo tas saistījis četras reizes vairāk NaCl.

3.2. Skenējošā elektronmikroskopa (SEM) attēlu analīze



3.1. attēls. SEM uzņēmumi dabīgiem māliem un montmorilonīta mālu minerālam, kā arī to modifikācijām, izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas: A) Nemodificēts triasa māls B) Modificēts triasa māls (izgulsnējot dzelzs hidroksīdu) C) Nemodificēts juras māls D) Modificēts juras māls (izgulsnējot dzelzs hidroksīdu) E) Nemodificēts montmorilonīts F) Modificēts montmorilonīts (izgulsnējot dzelzs hidroksīdu) (izstrādājis autors)

3.1. attēlā redzams, ka pēc mālu modifikācijas, izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas, ir mainījusies mālu virsmas morfoloģija. Piemēram, triasa perioda mālu paraugam pirms modifikācijas ir raksturīga slāņaina struktūra (3.1. attēls A), taču pēc modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu (3.1. attēls B) novērojams, ka materiāla virsma pārklāta ar dzelzs savienojumiem. Dzelzs hidroksīda izgulsnēšanās novērojama arī juras perioda māla un montmorilonīta mālu minerāla modifikācijai ar dzelzs hidroksīdu (3.1. attēls D, F). Novērojama labāka virsmas izgaismošanās modificētajiem materiāliem, kas netieši norāda uz dzelzs savienojumu klātbūtni.

3.3. Mālu paraugu īpatnējās virsmas platība

Īpatnējās virsmas platība, izmantojot Brunauera, Emeta un Tellera (BET) metodi, tika noteikta visiem pētījumā izmantotajiem māliem un to modifikācijām ar dzelzs hidroksīdu, izņemot dabīgajam juras perioda mālu paraugam un juras perioda māla modifikācijai, kas balstīta uz dzelzs hidroksīda ieslēgšanu māla struktūrā. Nemodificētu un ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu īpatnējās virsmas platības apkopotas 3.2. tabulā.

3.2. tabula.

Ar BET metodi noteiktā nemodificētu un ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu īpatnējā virsma platība (izstrādājis autors, izmantojot *J.S. Hamilton Poland, Inspection and Laboratory testing* sniegto atskaiti)

Māls	Dzelzs hidroksīda modifikācija	Vairāku punktu metode (m ² /g)	Viena punkta metode (m ² /g)	Pēc Lengmīra izoterms (m ² /g)
Triasa māls	Nemodificēts	57,29	57,09	90,28
	Izgulsnējot uz virsmas	91,75	90,57	145,99
	Ieslēdzot struktūrā	66,4	65,69	109,47
Juras māls	Nemodificēts	-	-	-
	Izgulsnējot uz virsmas	63,79	62,99	105,12
	Ieslēdzot struktūrā	-	-	-
Montmorilonīts K10	Nemodificēts	252,03	245,88	423,24
	Izgulsnējot uz virsmas	245,63	238,68	397,77
	Ieslēdzot struktūrā	227,28	222,55	379,59

Mālu īpatnējās virsmas platība 3.2. tabulā sniegta pēc dažādām īpatnējās virsmas platības noteikšanas metodēm, kas savstarpēji atšķiras ar gāzu sorbcijas izoterms nolasīšanas paņēmieni. Viena punkta metode balstās uz īpatnējās virsmas aprēķināšanu izmantojot vienu punktu uz izoterms, taču vairāku punktu metodes gadījumā, materiāla īpatnējā virsma tiek aprēķināta izmantojot vismaz trīs izoterms punktus, ideālā gadījumā piecus. Materiāla īpatnējās virsmas aprēķināšana izmantojot Lengmīra izotermu balstīta uz teorētisku aprēķinu, kurā tiek pieņemts, ka gāzes sorbcija uz materiāla virsmas notiek vienā slānī.

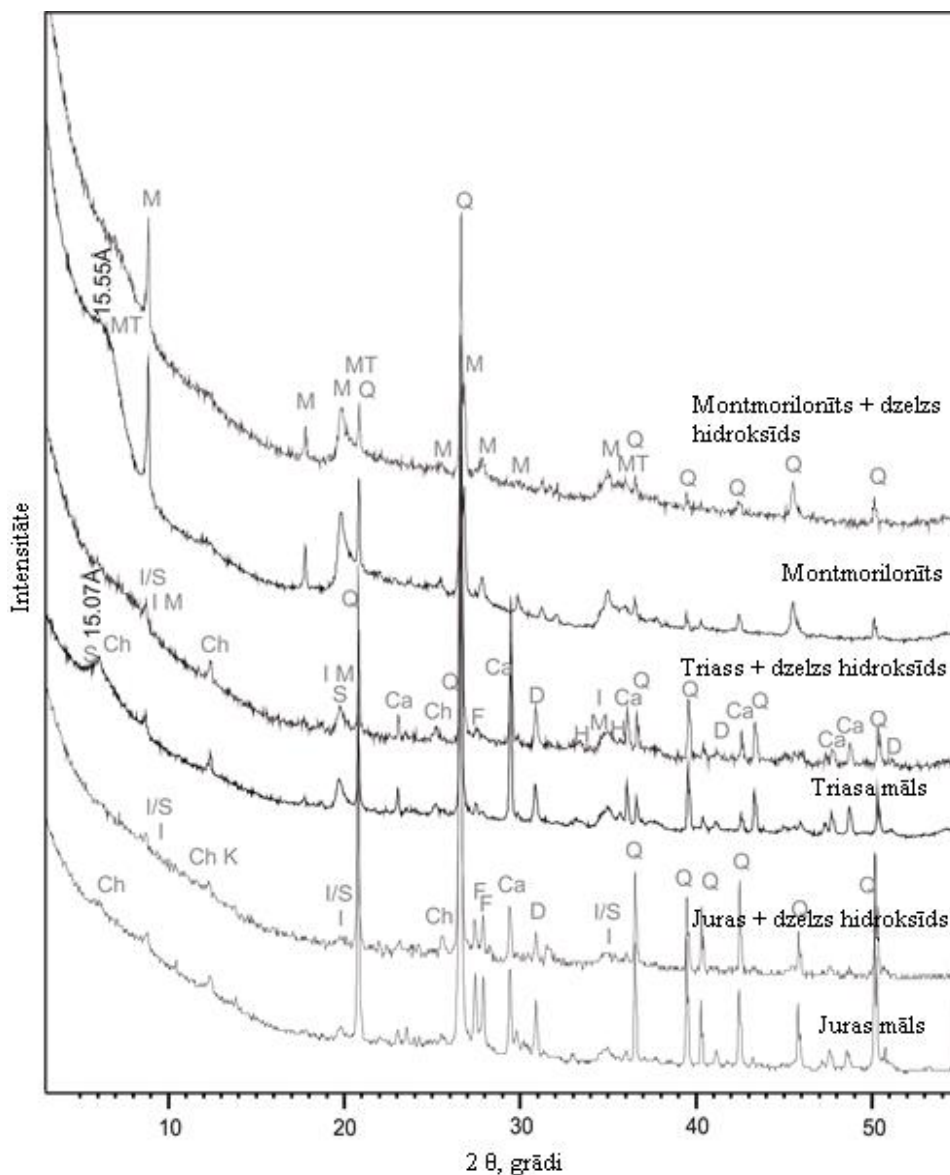
Salīdzinot 3.2. tabulā apkopotos rezultātus par pētījumā izmantoto mālu īpatnējās virsmas platību, ir redzams, ka no nemodificētajiem māliem, vislielākā īpatnējā virsmas platība piemīt analītiski tīram montmorilonīta mālu minerālam – 252,03 m²/g (pēc vairāku punktu metodes). Dabīgam triasa perioda mālu paraugam īpatnējās virsmas platība ir 57,29 m²/g (pēc vairāku punktu metodes), kas ir aptuveni par četrām reizēm mazāk nekā tīram montmorilonītam. Lai gan dabīgo triasa perioda mālu sastāvā dominē

smektīta grupas mālu minerāli, pie kuriem pieskaitāms arī montmorilonīta mālu minerāls, krietni mazāka īpatnējās virsmas platība kā montmorilonīta mālu minerālam, triasa mālam varētu būt saistīta ar tā sastāvā esošajiem piejaukumiem (kvarcs, karbonāti un laukšpati). Dabīgo mālu sastāvā esošie piejaukumi samazina māla īpatnējās virsmas platību, jo parasti to īpatnējās virsmas platība ir mazāka nekā mālu minerāliem. Dabīgajiem māliem īpatnējo virsmu var samazināt arī uz sorbcijas centriem jau sorbētas vielas, kā rezultātā samazinās īpatnējās virsmas platība, uz kuras slāpeklis varētu sorbēties.

Savstarpēji salīdzinot atšķirīgi modificēto mālu īpatnējo virsmu, var secināt, ka modifikācija ar dzelzs hidroksīdu, kas balstīta uz dzelzs hidroksīda izgulsnēšanu uz materiāla virsmas, palielina dabīgā triasa māla īpatnējās virsmas platību. Taču montmorilonīta mālu minerālam novērojama neliela īpatnējās virsmas samazināšanās pēc modifikācijas ar abām metodēm. Vismazākā īpatnējā virsma no modificētajiem dabīgajiem māliem ir juras mālam, kas modificēts pārklājot to ar dzelzs hidroksīdu, kas varētu būt saistīts ar to, ka dabīgo juras mālu sastāvā dominē kaolinīta mālu minerāls. Kaolinīta mālu minerālam raksturīga salīdzinoši mazāka īpatnējā virsmas platība (10 līdz 20 m²/g (Coles & Yong, 2002)) nekā montmorilonīta mālu minerālam, kas ir dominējošais minerāls triasa perioda māla paraugā.

3.4. Pētījumā izmantoto mālu minerālā sastāva noteikšana

Lai noskaidrotu pētījumā izmantoto mālu minerālo sastāvu, visiem pētījumā izmantotajiem māliem tika veikta pulvera rentgendifraktometrijas (PXRD) analīze.

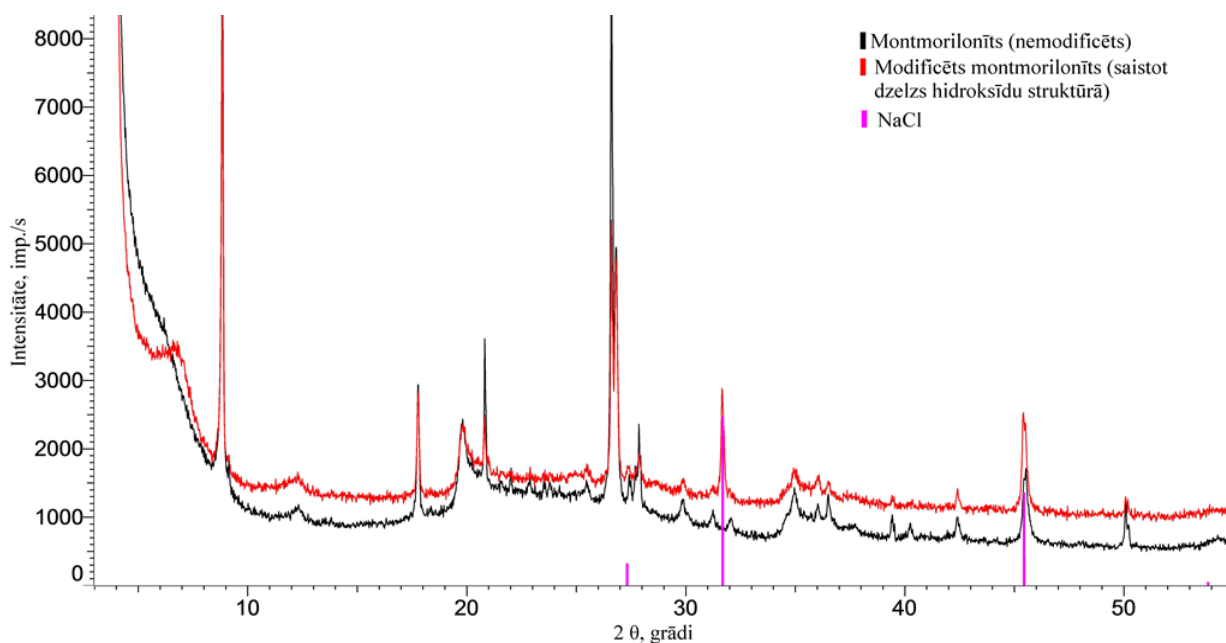


3.2. attēls. PXRD difraktogrammas salīdzinājums nematicētiem māliem un māliem, kas modificēti izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz to virsmas (izstrādājis autors)

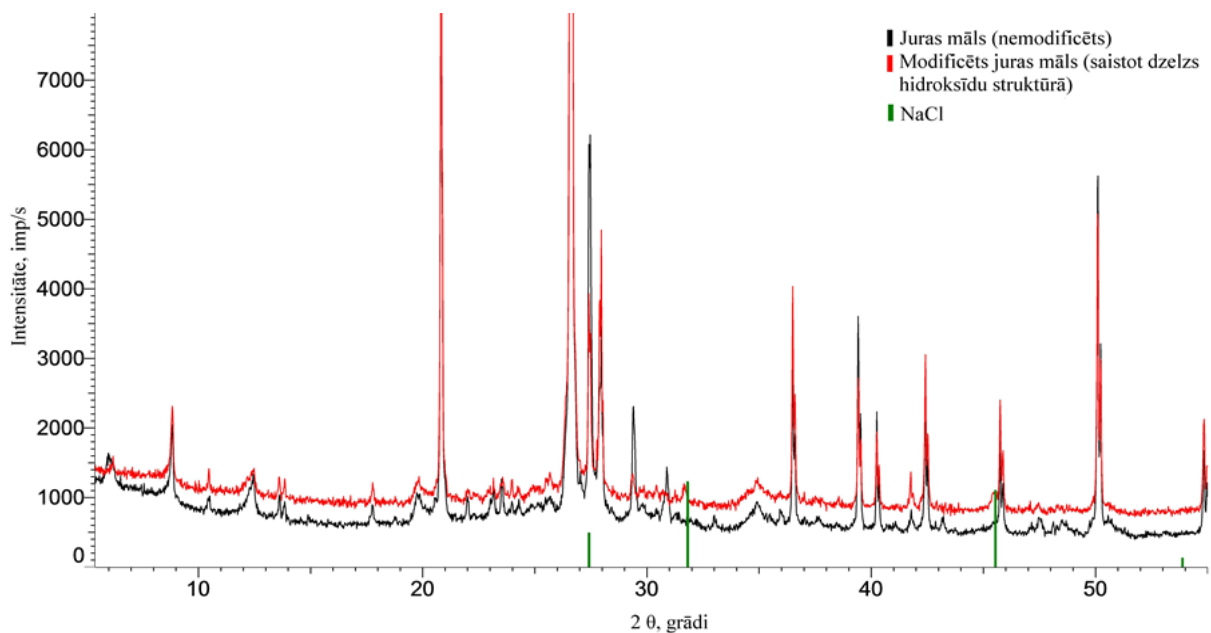
3.2. attēlā redzamajā PXRD difraktogrammā savstarpēji ir salīdzināti nematicētu mālu un ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu difraktogrammas. Difraktogrammā ir redzams, ka pēc mālu modifikācijas izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas, jaunas fāzes nav parādījušās. Tas norāda uz to, ka dzelzs hidroksīds amorfā fāzē ir veiksmīgi izgulsnējies uz mālu virsmas. Uz amorfās fāzes klātbūtni norāda arī paaugstinātais fona troksnis modificētajiem māliem, kas, ļoti iespējams, ir saistīts ar dzelzs hidroksīda izgulsnēšanos uz mālu virsmas.

Salīdzinot nemodificētu mālu un ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu difraktogrammas (3.2. attēls), redzams, ka triasa mālam un montmorilonīta mālu minerālam pēc modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu, pie viļņu garuma 15 – 15,5 Å ir novērojama smektītu minerāliem raksturīgā refleksa intensitātes samazināšanās un izlīdzināšanās. Šīs izmaiņas, iespējams, saistītas ar dzelzs hidroksīda mijiedarbību ar smektīta grupas mālu minerāliem. Juras perioda māliežiem šīs izmaiņas nav novērojamas, jo to sastāvā ir relatīvi maz smektīta grupas minerālu.

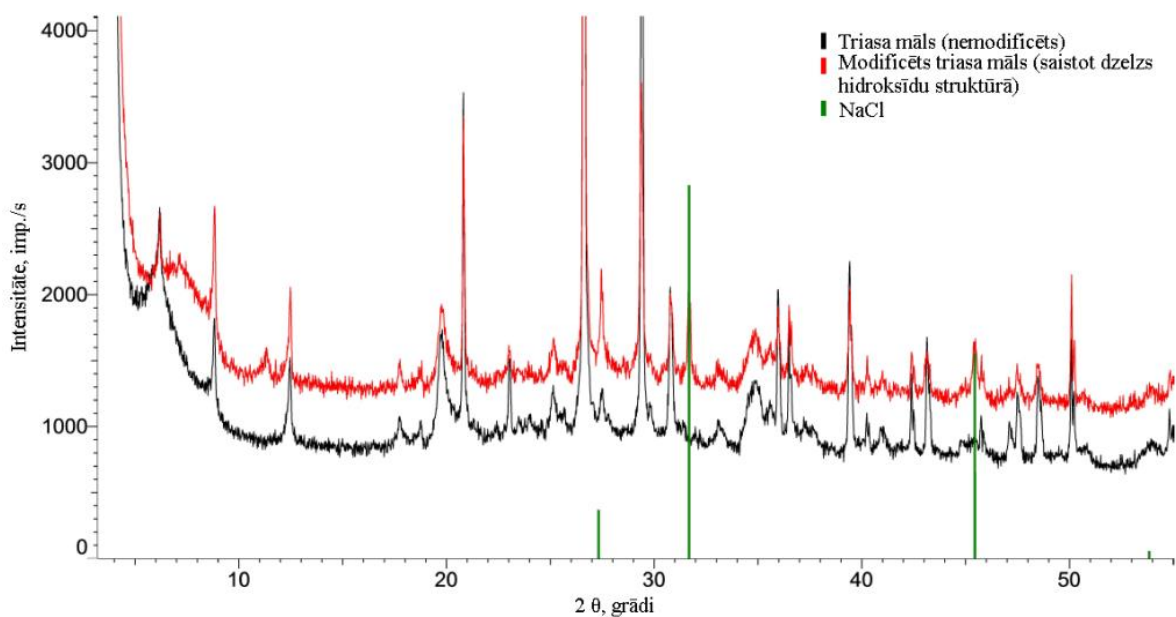
Dabīgo mālu paraugiem ir raksturīgi dažādu minerālu piemaisījumi, kas nav mālu minerāli, piemēram, kvarcs, dolomīts un laukšpati. Rūpnieciski iegūtā montmorilonīta sastāvā ir aptuveni 65 % mālu minerālu, triasa perioda mālu paraugā tie ir aptuveni 45 %, taču juras perioda mālu paraugā aptuveni 30 %. Nemodificētu mālu difraktogrammās (*skat. 1. pielikumu*) redzams, ka analītiski tīra montmorilonīta sastāvā bez montmorilonīta mālu minerāla ir arī kvarcs, muskovīts un kaolinīts. Dabīgā triasa perioda mālu paraugā tika konstatēts montmorilonīts, illīts, kvarcs, dolomīts, kaolinīts, kalcīts, hlorīts, muskovīts, kā arī hematīts. Hematīta (Fe_2O_3) klātbūtne triasa perioda mālu paraugā var labvēlīgi ietekmēt As(V) savienojumu sorbciju, jo ir izpētīts, ka dzelzs oksīds labi saistās ar arsēna savienojumiem (Mohan & Pitman, 2007). Juras perioda māliežu paraugā tika konstatēts kvarcs, hlorīts, illīts, kaolinīts, dolomīts, muskovīts, kalcīts un laukšpati.



3.3. attēls. PXRD difraktogrammu salīdzinājums nemodificētam un pēc 2. metodes ar dzelzs hidroksīdu modificētam montmorilonīta mālu minerālam (izstrādājis autors)



3.4. attēls. PXRD difraktogrammu salīdzinājums nemodificētam un pēc 2. metodes ar dzelzs hidroksīdu modificētam juras perioda mālam (izstrādājis autors)



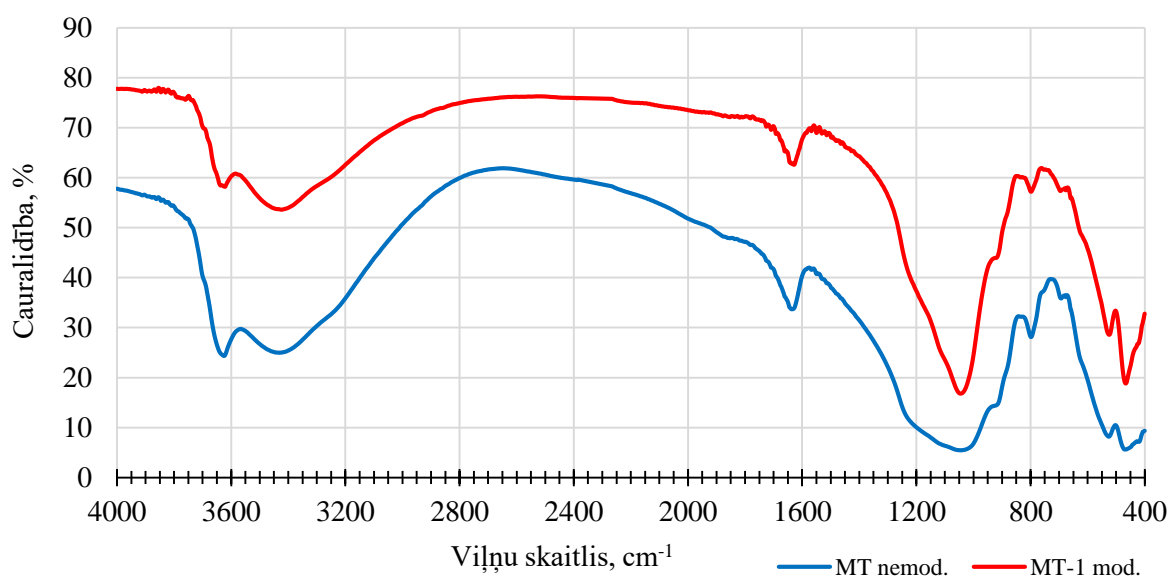
3.5. attēls. PXRD difraktogrammu salīdzinājums nemodificētam un pēc 2. metodes ar dzelzs hidroksīdu modificētam triasa perioda mālam (izstrādājis autors)

Salīdzinot PXRD difraktogrammas (3.3., 3.4. un 3.5. attēls) nemodificētiem un pēc 2. metodes ar dzelzs hidroksīdu modificētiem māliem, ir novērojama fona trokšņa paaugstināšanās pēc modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu. Fona trokšņa paaugstināšanās, iespējams, norāda uz dzelzs hidroksīda amorfu izgulsnēšanos. Novērojama arī difraktogrammu maksimumu “pavirzīšanās pa kreisi”. Maksimumu novirzi, iespējams, var skaidrot ar to, ka pēc modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu, notikusi mālu minerālu starpslāņu telpas sašaurināšanās, ko var izraisīt lielāku atomu aizvietošanās ar mazākiem.

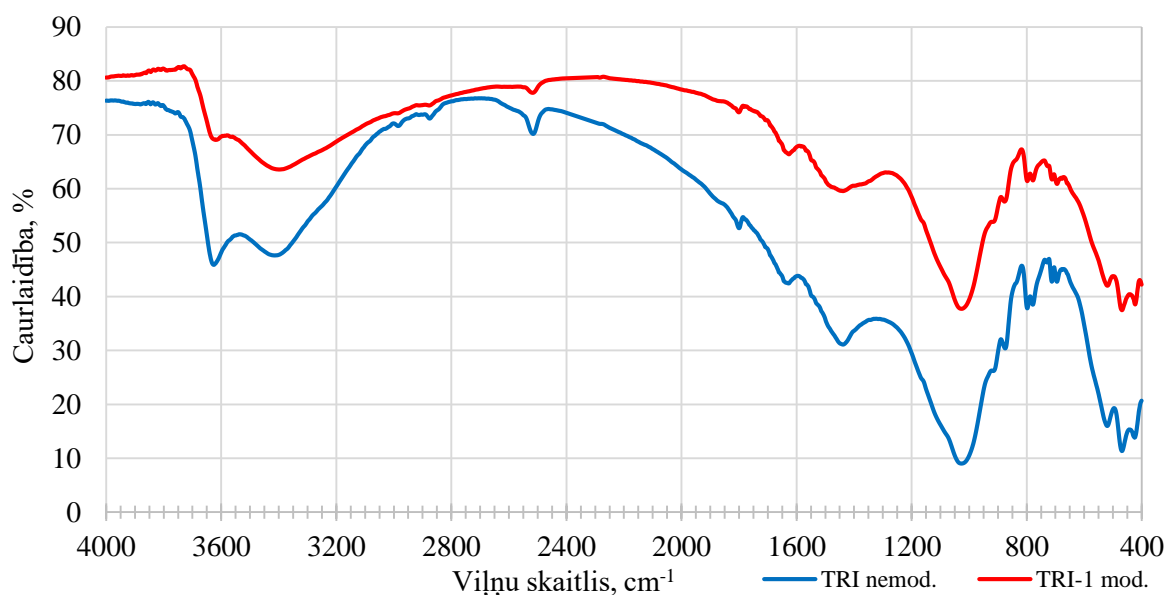
PXRD difraktogrammās novērojami arī NaCl maksimumi, kas būtu skaidrojami ar mālu modificācijas procesā kristalizējušos NaCl.

3.5. Mālu paraugu infrasarkanā spektru analīze

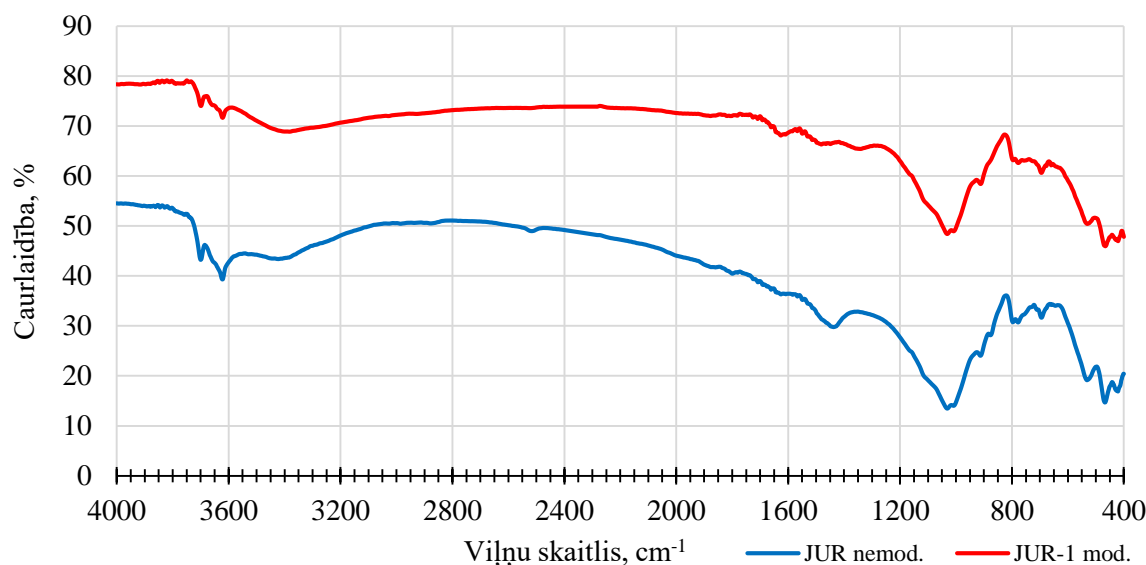
Analizējot mālu paraugu Furjē transformācijas infrasarkanos spektrus (FTIS), ir iespējams noskaidrot sorbentu funkcionālās grupas un to izmaiņas pirms un pēc mālu modificēšanas ar dzelzs hidroksīdu. FTIS tika uzņemti nemicētiem māliem, kā arī māliem, kas modificēti izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas.



3.6. attēls. FTIS salīdzinājums ar dzelzs hidroksīdu modificētam un nemicētam montmorilonīta mālu minerālam: MT nemod. – nemicēts montmorilonīta minerāls, MT-1 mod. – ar dzelzs hidroksīdu modificēts montmorilonīta minerāls (izgulsnējot) (izstrādājis autors)



3.7. attēls. FTIS salīdzinājums ar dzelzs hidroksīdu modificētam un nemicētam triasa perioda mālam: TRI nemod. – nemicēts triasa māls, TRI – 1 mod. – ar dzelzs hidroksīdu modificēts triasa māls (izgulsnējot) (izstrādājis autors)



3.8. attēls. FTIS salīdzinājums ar dzelzs hidroksīdu modificētam un nemodificētam juras perioda mālam: JUR nemod. – nemodificēts juras māls, JUR-1 mod. – ar dzelzs hidroksīdu modificēts juras māls (izgulsnējot) (izstrādājis autors)

Visiem paraugiem novērojams gaismas absorbcijas maksimums pie 3630 cm^{-1} , kas raksturīgs illīta minerālam. Illīta minerālam raksturīgi arī maksimumi pie 470 cm^{-1} , kas arī novērojami visiem māliem, gan pirms, gan pēc modifikācijas. Arī pie 910 cm^{-1} visiem māliem ir salīdzinoši nelieli maksimumi, kas norāda uz illīta minerālu, illīta minerāls triasam un montmorilonītam redzams arī pie 550 cm^{-1} . Maksimums, kas novērojams visiem paraugiem pie 1650 cm^{-1} , iespējams, norāda uz ūdeni, taču, ņemot vērā to, ka KBr ir tieksme saistīt atmosfērā esošo mitrumu, šis maksimums var nenorādīt uz mālos esošu ūdens klātbūtni. Visos mālu paraugos raksturīgs absorbcijas maksimums pie 1000 cm^{-1} , kas norāda uz Si-O saites svārstībām, tādēļ iespējams maksimums pie 1000 cm^{-1} norāda uz kvarcu (Vaculikova & Plevova, 2005).

Pie 1480 cm^{-1} un 1420 cm^{-1} triasa un juras paraugiem novērojami maksimumi, kas raksturīgi karbonātiem. Pie 3628 cm^{-1} novērojamie maksimumi ir raksturīgi smektītu grupas minerāliem, tie novērojami visiem paraugiem, taču intensīvāki tie ir pirms modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu, kas, iespējams, ir skaidrojams ar dzelzs hidroksīda izgulsnēšanos uz smektītu minerālu virsmas (Djomgoue & Njopwouo, 2013).

3.6. As(V) jonu sorbcijas eksperimenti

Pētījumā izmantotajiem materiāliem, kas modificēti izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas, tika veikti As(V) jonu sorbcijas eksperimenti atkarībā no dažādiem apstākļiem - As(V) koncentrācijas šķīdumā, šķīduma pH, un sorbcijas laika. As(V) jonu sorbcijas eksperimenti uz modificētajiem māliem dažādos apstākļos ļauj pilnvērtīgi aprakstīt un savstarpēji salīdzināt modificēto materiālu spēju sorbēt As(V) savienojumus ūdens vidē.

Lai noteiktu As(V) jonu koncentrāciju šķīdumā pēc sorbcijas eksperimentu veikšanas, izfiltrētais šķīdums tika analizēts, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru *PerkinElmer AAnalyst 200*. Pēc As(V) jonu koncentrācijas nomērīšanas, pēc sekojošas formulas tika aprēķināts sorbenta saistītais As(V) daudzums: $q_e = \frac{(c_s - c_b)}{m} * V \left(\frac{mg}{g}\right)$, kur q_e – sorbētais As(V) daudzums (mg/g), C_s – As(V) šķīduma sākuma koncentrācija (mg/l), C_b – As(V) jonu koncentrācija šķīdumā pēc sorbcijas (mg/l), V – pievienotais As(V) šķīduma tilpums (l), m – sorbenta iesvara masa (g).

3.6.1. Modificēto mālu sorbcijas efektivitāte atkarībā no As(V) jonu koncentrācijas šķīdumā

As(V) sorbcijas eksperimenti atkarībā no As(V) jonu koncentrācijas šķīdumā tika veikti gan dabīgajiem juras un triasa perioda māliem un analītiski tīram montmorilonīta mālu minerālam, kā arī to modifikācijai ar dzelzs hidroksīdu, kas balstīta uz dzelzs hidroksīda izgulsnēšanu uz mālu virsmas.

Lai skaidrotu sorbcijas eksperimentu pētījumu rezultātus, pieņemts izmantot teorētiskos sorbcijas modeļus. Eksperimentos iegūtie rezultāti tika pielīdzināti Freindliha un Lengmīra teorētiskajiem sorbcijas modeļiem.

Lengmīra teorētiskais sorbcijas modelis balstās uz hipotēzēm, ka sorbenta sorbcijas virsma ir homogēna, ar ierobežotu sorbcija centru skaitu, sorbcijas procesā nenotiek mijiedarbība starp blakus esošiem sorbcijas centriem un sorbcijas kapacitāti ierobežo sorbāta sorbcija vienā slānī (Chung et al., 2015).

Lengmīra izoterma tika aprēķināta pēc sekojošas formulas: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{C_e}{q_m}$, kur C_e – līdzsvara koncentrācija (mg/l), q_m – sorbcijas kapacitāte (mg/g), K_L Lengmīra konstante (l/mg).

Freindliha teorētiskais sorbcijas modelis balstās uz hipotēzi, ka sorbcija notiek uz heterogēnas virsmas un katram sorbcijas centram ir atšķirīga saistīšanās enerģija (Chung et al., 2015).

Freindliha izoterma tika aprēķināta pēc sekojošas formulas: $q_e = K_f C_e^{1/n}$, kur C_e – līdzsvara koncentrācija (mg/l) un K_f un n ir Freindliha konstantes, kas atkarīgas no sorbcijas kapacitātes un sorbcijas spēka.

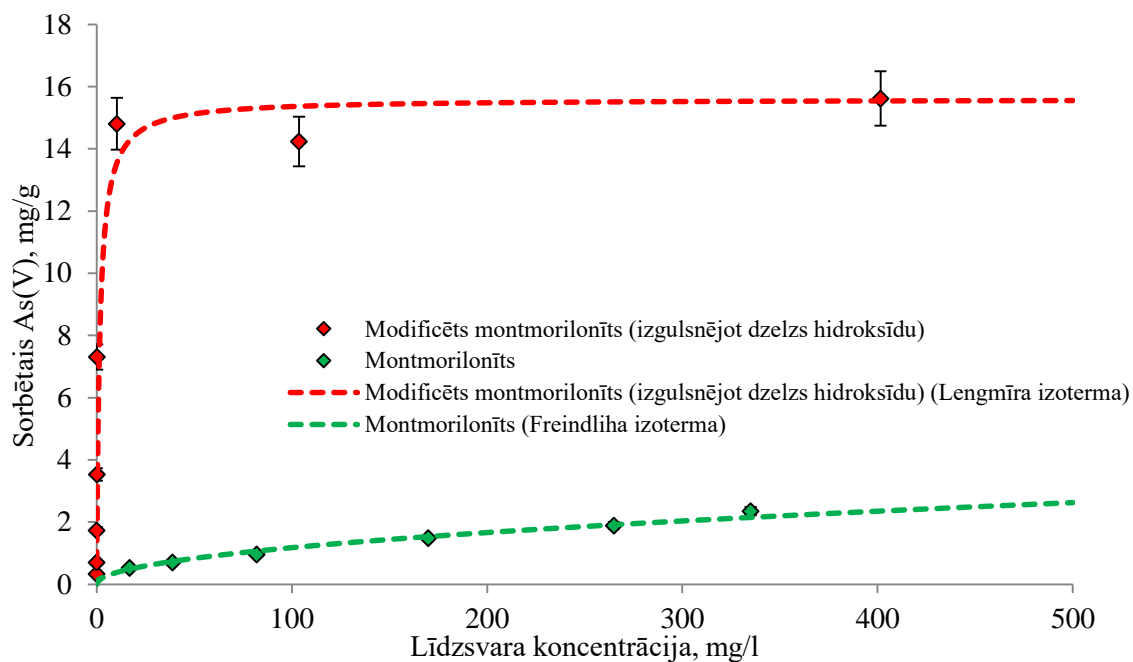
Izmantojot *Microsoft Office – Excel* datorprogrammu, ar eksperimentos iegūtajiem datiem tika veikti aprēķini un aprēķinu rezultāti tika pielīdzināti linearizētam Lengmīra un Freindliha teorētiskajiem sorbcijas modeļiem. Atbilstošākā teorētiskā sorbcijas modeļa piemērošana pētījumā izmantoto mālu sorbcijas raksturošanai, tika pamatota, izmantojot linearizēto vienādojumu determinācijas koeficientu R^2 vērtības. Iegūtās determinācijas koeficienta R^2 vērtības ir atspoguļotas 3.3. tabulā.

3.3. tabula.

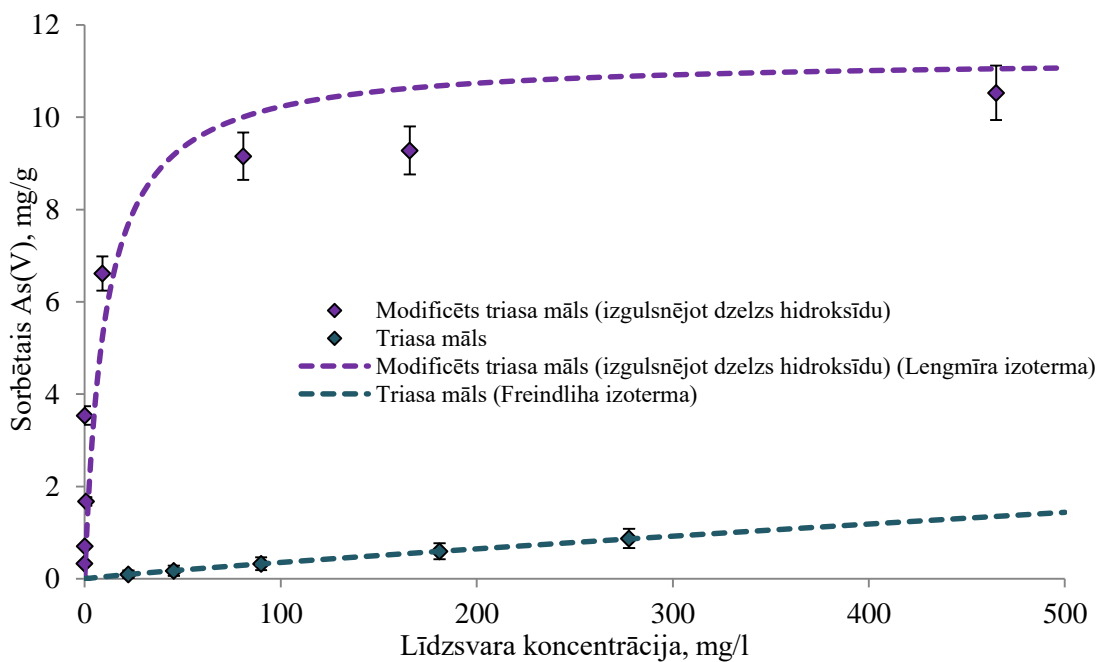
Aprēķinātās Lengmīra un Freindliha teorētisko sorbcijas modeļu R^2 vērtības (izstrādājis autors)

Paraugs	R^2 (Lengmīra)	R^2 (Freindliha)
Dabīgs juras māls	0,9675	0,9867
Dabīgs triasa māls	0,8620	0,9995
Montmorilonīta mālu minerāls	0,9105	0,9838
Juras māla modifikācija	0,9993	0,9548
Triasa māla modifikācija	0,9974	0,9794
Montmorilonīta modifikācija	0,9994	0,8024

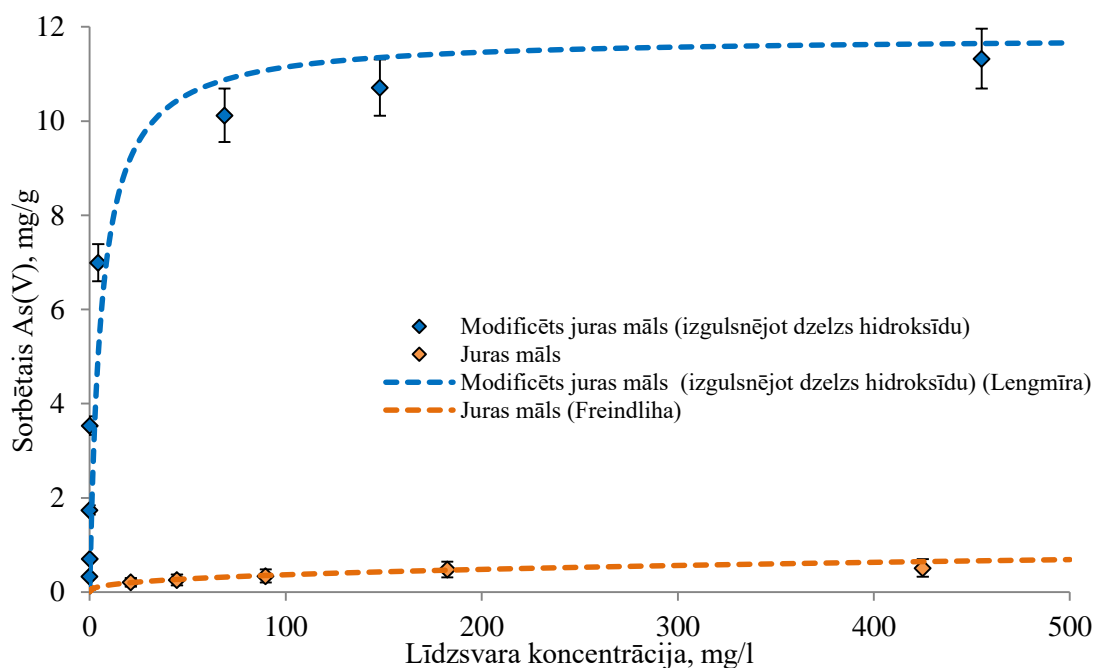
Pēc eksperimentu rezultātu pielīdzināšanas linearizētajiem sorbcijas modeļiem, pamatojoties uz determinācijas koeficienta vērtībām R^2 (3.3. tabula), tika noskaidrots, ka dabīgo mālu un analītiski tīra montmorilonīta As(V) sorbcija norisinās atbilstoši Freindliha teorētiskajam sorbcijas modelim, taču to modifikācijām ar dzelzs hidroksīdu, As(V) sorbcija labāk atbilst Lengmīra teorētiskajam sorbcijas modelim.



3.9. attēls. Teorētiskās sorbcijas izoterma tīram un ar dzelzs hidroksīdu modificētam montmorilonīta mālu minerālam (izstrādājis autors)



3.10. attēls. Teorētiskās sorbcijas izoterma nemitificētam un ar dzelzs hidroksīdu modificētam triasa perioda mālam (izstrādājis autors)



3.11. attēls. Teorētiskās sorbcijas izoterma nemodificētam un ar dzelzs hidroksīdu modificētam juras perioda mālam (izstrādājis autors)

Salīdzinot nemodificētu mālu un ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu paraugu teorētiskās sorbcijas izoterma (3.9., 3.10. un 3.11. attēls) ir redzams, ka pēc mālu modificēšanas ar dzelzs hidroksīdu ir ievērojami palielinājusies mālu sorbcijas kapacitāte sorbējot As(V) jonus un savienojumus. Sorbēto As(V) savienojumu daudzums katram modificētajam mālam ir atšķirīgs, taču kopumā, pēc modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu, mālu As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāte ir pieaugusi.

Analītiski tīrs montmorilonīta mālu minerāls, pirms modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu, spēja saistīt 2,36 mg/g As(V) savienojumus, taču pēc modifikācijas, tā As(V) sorbcijas kapacitāte pieauga vairāk nekā 6 reizes (15,53 mg/g) (3.9. attēls). Arī dabīgo, juras un triasa periodu, mālu As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāte, pēc modificēšanas ar dzelzs hidroksīdu, ir ievērojami paaugstinājusies (3.10. un 3.11. attēls). Pirms modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu, dabīgā juras perioda māla As(V) sorbcijas kapacitāte bija 0,66 mg/g, taču pēc modifikācijas tā sasniedza 11,33 mg/g, kas ir vairāk nekā triasa māla analogajai modifikācijai. Triasa māls pirms modifikācijas spēja saistīt 0,88 mg/g As(V) savienojumu, taču pēc modifikācijas tā sorbcijas kapacitāte sasniedza 10,53 mg/g.

Savstarpēji salīdzinot As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāti māliem, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu (3.9., 3.10. un 3.11. attēls), ir redzams, ka As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāte modificētiem māliem ir atkarīga no māla fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām.

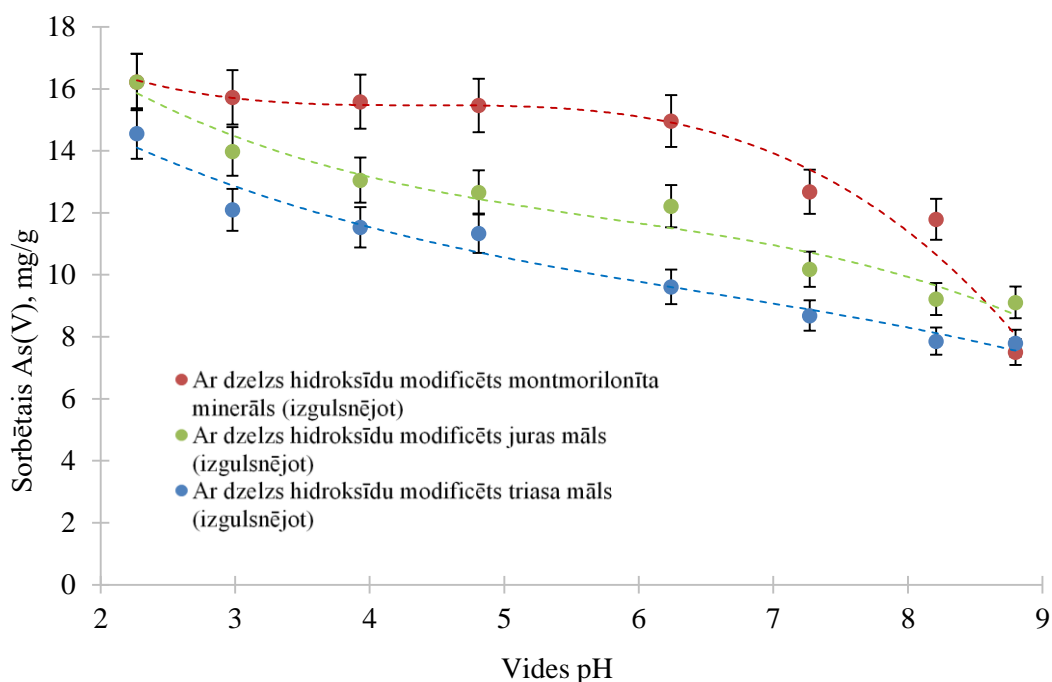
Visaugstākā As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāte piemīt montmorilonīta mālu minerāla modifikācijai ar dzelzs hidroksīdu (15,62 mg/g), kas būtu skaidrojams ar montmorilonīta minerālam piemītošo lielo īpatnējo virsmu. Tomēr, neskatoties uz to, ka triasa perioda māla modifikācijai ar dzelzs hidroksīdu ir lielāka īpatnējā virsma kā juras perioda māla analogajai modifikācijai, juras māla modifikācijai ir lielāka As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāte (11,84 mg/g) kā triasa māla analogajai modifikācijai (11,40 mg/g). Triasa māla modifikācijas augsto As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāti varētu skaidrot ar to, ka īpatnējās virsmas platība nav vienīgais sorbcijas kapacitāti noteicošais faktors. Kopumā dabīgie juras un triasa perioda māli, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu, ir spējīgi no ūdens vides saistīt 99 % As(V) savienojumus, ja As(V) koncentrācija šķīdumā ir 50 mg/l. Pieaugot As(V) jonu koncentrācijai šķīdumā, samazinās mālu sorbcijas spēja, jo pie As(V) koncentrācijas 300 mg/l, ar dzelzs hidroksīdu modificēts juras māls, spēj sorbēt vien 47,4 % un triasa māla modifikācija 41,1 % no šķīdumā esošā As(V) jonu daudzuma. Sorbcijas spējas samazināšanos, palielinoties As(V) jonu koncentrācijai, varētu skaidrot ar Fe/As attiecības izmaiņām, kā rezultātā uz mālu virsmas samazinās brīvie sorbcijas centri.

Kopumā ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāte ir relatīvi augsta, salīdzinājumā ar citiem literatūrā aprakstītajiem As(V) savienojumu sorbentiem, piemēram, alumīnija oksīdu (13,64 mg/g) un aktivēto alumīnija oksīdu (9,20 – 24 mg/g), gibsītu (4,60 mg/g), granulētu dzelzs hidroksīdu (2,3 – 8,5 mg/g) u.c. (Mohan & Pitman, 2007).

3.6.2. Ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu As(V) jonu sorbcija atkarībā no vides pH

Vides pH ir viens no svarīgākajiem parametriem, kas nosaka arsēna sorbciju uz materiālu virsmas, jo pH lielā mērā nosaka arsēna atrašanās formu vidē un sorbenta virsmas īpašības. Eksperimentos tika izvēlēts pH intervāls 2 – 9. Lai sorbcijas eksperimentā tiktu sasniegta līdzsvara koncentrācija, sorbcijas process norisinājās istabas temperatūrā 24 stundas.

Vides pH ietekme uz As(V) jonu sorbciju, tika pētīta uz dabīgiem juras un triasa perioda māliem, kā arī montmorilonīta mālu minerāla, kas modificēti izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas.



3.12. attēls. As(V) sorbcija uz māliem, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu, atkarībā no vides pH (As(V) sākuma koncentrācijas 100 mg/l) (izstrādājis autors)

3.12. attēlā redzams, ka As(V) savienojumu sorbcija visiem trim pētītajiem māliem visefektīvāk noris skābā vidē. Pie šķīduma pH 2, visefektīvāk As(V) savienojumus spēj saistīt ar dzelzs hidroksīdu modificēts juras perioda māls un montmorilonīta mālu minerāls (16,22 mg/g). Nedaudz zemāku, As(V) savienojumu sorbcijas spēju kā modificēts juras māls un montmorilonīta mālu minerāls pie pH 2, uzrāda arī modificēts triasa māls (14,56 mg/g). Eksperimentā izmantotajiem māliem, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu, raksturīga sorbcijas kapacitātes samazināšanās līdz ar vides pH paaugstināšanos. Dabīgo mālu modifikācijām ar dzelzs hidroksīdu novērojama pakāpeniska sorbcijas kapacitātes samazināšanās pieaugot šķīduma vides pH, taču ar dzelzs hidroksīdu modificētam montmorilonīta minerālam novērojama strauja As(V) savienojumu sorbcijas efektivitātes samazināšanās, no pH 6 līdz pH 9. Pie vides pH 9 ar dzelzs hidroksīdu modificēts montmorilonīta minerāls spēj sorbēt tikai 7,51 mg/g As(V) jonu. As(V) savienojumu sorbcijas kapacitātes samazināšanās uz sorbenta virsmas, pieaugot vides pH, ir aprakstīta arī literatūrā (Ungureanu et al., 2015; Ansone-Bērtiņa, 2015).

Vadoties pēc (Dupont et al., 2007) pētījumā paustā uzskata, ka As(V) sorbcija, iespējams, norisinās, mijiedarbojoties pozitīvi lādētam FeOH_2^+ katjonam un negatīvi lādētam H_2AsO_4^- anjonam, veidojot virsmas kompleksos savienojumus, varētu apgalvot, ka sorbcijas kapacitāte samazinās pieaugot vides pH, jo skāba vidē (pH 2 - 6) As(V) savienojumi ir negatīvi lādēti.

3.6.3. Ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu As(V) jonu sorbcija atkarībā no sorbcijas laika

As(V) savienojumu sorbcijas izpēte uz modificētajiem māliem tika veikta, lai iegūtu labāku priekšstatu par sorbcijas norisi. Sorbcijas kinētikas pētījumi tika veikti uz māliem, kas modificēti izgulsnējot dzelzs hidroksīdu uz mālu virsmas. Sorbcijai tika izmantots As(V) savienojumu standartšķīdums, kurā As(V) jonu koncentrācija bija 100 mg/l, sorbcija norisinājās istabas temperatūrā.

Lai labāk skaidrotu sorbcijas kinētiku, iegūtie sorbcijas rezultāti tika pielīdzināti Lagergrena 1. pseido un 2. pseido pakāpes linearizētajiem sorbcijas kinētikas modeļiem.

Datu pielīdzināšana linearizētam Lagergrena pseido 1. pakāpes sorbcijas kinētikas modelim tika veikta, izmantojot sekojošu formulu: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$, kur k_1 – pseido 1. pakāpes sorbcijas ātruma konstante (1/min), q_t – sorbētais arsēna daudzums laikā (mg/g), t – laiks (min), q_e – As(V) līdzsvara koncentrācija (mg/g).

Datu pielīdzināšana linearizētam Lagergrena pseido 2. pakāpes sorbcijas kinētikas modelim tika veikta, izmantojot sekojošu formulu: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$, kur k_2 – pseido 2. pakāpes sorbcijas ātruma konstante (g/mg min), q_e – As(V) līdzsvara koncentrācija (mg/g), t – laiks (min), q_t – sorbētais As(V) daudzums laikā t , (mg/g).

Lagergrena pseido 2. pakāpes sorbcijas modelim pastāv arī citas linearizētas sakarības, kas sorbcijas kinētikas raksturošanai tiek izmantotas retāk (Kumar, 2006).

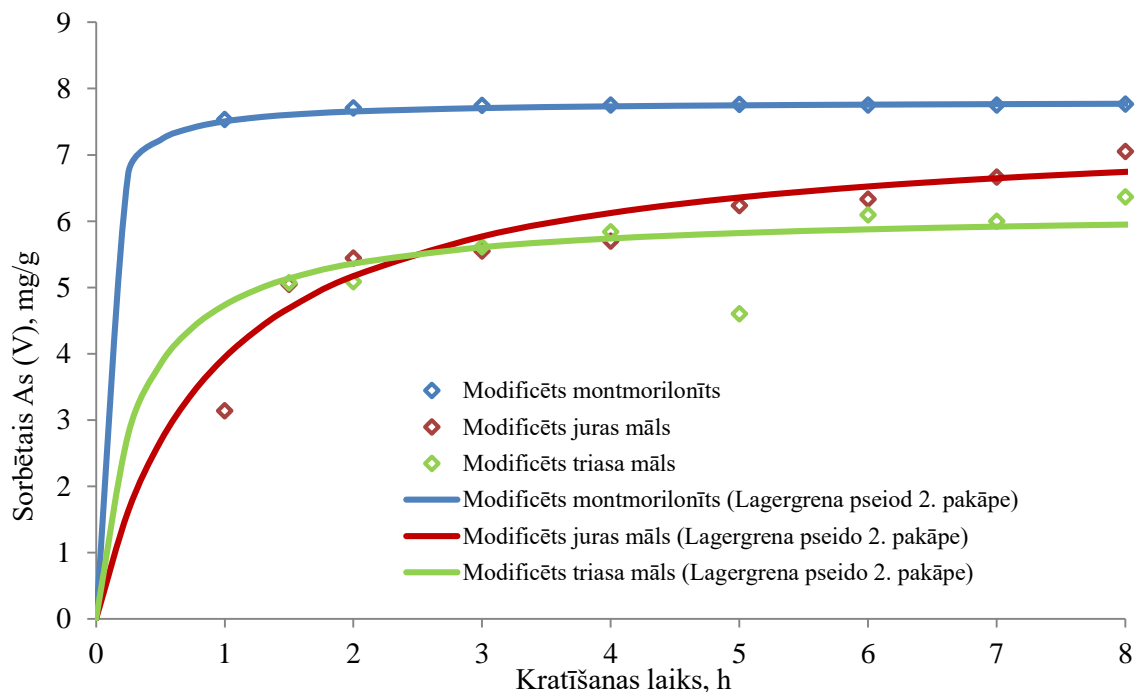
Pielīdzinot kinētikas eksperimentā iegūtos rezultātus Lagergrena pseido 1. un pseido 2. pakāpes kinētikas sorbcijas modelim, tika iegūtas R^2 pēc kurām tika noskaidrots, ka As(V) sorbcija uz visiem pētījumā modificētajiem māliem atkarībā no laika, vislabāk atbilst Lagergrena pseido 2. pakāpes sorbcijas kinētikas modelim. Iegūtās R^2 atspoguļotas 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Aprēķinātās Lagergrena pseido 1. un pseido 2. pakāpes linearizēto kinētikas modeļu R^2 vērtības (izstrādājis autors)

Māls	R^2 (Lagergrena pseido 1. pakāpes)	R^2 (Lagergrena pseido 2. pakāpes)
Triasa māls + dzelzs hidroksīds	0,1313	0,9611
Juras māls + dzelzs hidroksīds	0,8996	0,9843
Montmorilonīts + dzelzs hidroksīds	0,8556	1,0000

Lagergrena pseido 2. pakāpes sorbcijas kinētikas modelis balstīts uz pieņēmumu, ka sorbcijas ātrumu nosaka hemosorbcija, kuras laikā vienlaikus iedarbojas dažādi spēki, piemēram, starp sorbentu un sorbātu, ķīmiskas mijiedarbības procesā, var izveidoties kopīgs elektronu pāris (Ho & McKay, 1999).



3.13. attēls. Ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu paraugu As(V) sorbcija atkarībā no laika (izstrādājis autors)

Kopumā var secināt, ka As(V) savienojumu sorbcija uz modificēta montmorilonīta mālu minerāla notiek strauji, jo jau pēc divām stundām tika sasniegta līdzsvara koncentrācija (3.13. attēls). Juras un triasa mālu modifikācijām sorbcijas līdzsvara koncentrācija iestājas vēlāk nekā pēc 8 stundām. Tomēr arī dabīgo mālu modifikācijas ar dzelzs hidroksīdu pirmās stundas laikā sasniedz pusi no As(V) savienojumu sorbcijas kapacitātes.

4. SECINĀJUMI

- Pēc dabīgo mālu modificēšanas ar dzelzs hidroksīdu, ievērojami paaugstinās to As(V) savienojumu sorbcijas kapacitāte. No modificētajiem dabīgajiem māliem vislabākās As(V) savienojumu sorbcijas spējas ir ar dzelzs hidroksīdu modificētiem juras perioda māliežiem.
- Sorbcijas eksperimenti norāda uz to, ka ar dzelzs hidroksīdu modificētu mālu As(V) sorbcijas spēju ietekmē vides pH. As(V) savienojumu sorbcija visefektīvāk noris skābākā vidē (pH 2 – 6).
- Pētot As(V) jonu sorbcijas kinētiku uz montmorilonīta mālu minerāla, kas modificēts ar dzelzs hidroksīdu, tika noskaidrots, ka sorbcijas process notiek strauji un līdzsvara koncentrācija tiek sasniegta pēc vienas stundas. Dabīgajiem māliem, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu, As(V) jonu līdzsvara koncentrācija šķīdumā tiek sasniegta krietni ilgākā laika posmā.
- Noskaidrots, ka sorbcijas kinētika visiem dabīgajiem māliem un montmorilonīta māla minerālam norisinās atbilstoši Lagergrena pseido 2. pakāpes teorētiskajam sorbcijas modelim, kas balstīts uz pieņēmumu, ka sorbcijas ātrumu nosaka hemosorbcija.
- Lai noskaidrotu mālu, kas modificēti ieslēdzot dzelzs hidroksīdu mālu struktūrā, sorbcijas spēju attiecībā uz As(V) savienojumiem ūdens vidē, būtu nepieciešams veikt As(V) jonu sorbcijas testus.
- Autors uzskata, ka Latvijā atrodamajiem juras un triasa periodu māliežiem, veicot to modificēšanu ar dzelzs hidroksīdiem, ir labas perspektīvas potenciālai to izmantošanai ūdens attīrīšanai no arsēna, un, iespējams, arī citu metaloīdu savienojumiem, tāpēc pētījumi būtu jāturpina.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

Publicētie materiāli

Ahmed, K., Shaheen, N., Islam, S., Habibullah-Al-Mamun, Islam, S., Islam, M., Kundu, G.K., Bhattacharjee, L. 2016. A comprehensive assessment of arsenic in commonly consumed foodstuffs to evaluate the potential health risk in Bangladesh. *Science of the Total Environment*. 544, 125–133.

Ansone-Bērtiņa, L. 2015. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem: Promocijas darbs. Rīga, LU ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Latvijas Universitāte.

Azcue, J.M., Nriagu, J.O. 1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration*. 52, 81–89.

Bache, B.W. 1976. The measurement of cation exchange capacity of soils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 27, 273-280.

Baclocchi, R., Chiavola, A., Gavasci, R. 2005. Ion exchange equilibria of arsenic in the presence of high sulphate and nitrate concentrations. *Water Science and Technology*. 5(5), 67-74.

Barton, C.D., Karathanasis, A. D. 2002. *Clay minerals: Encyclopedia of Soil Science*. 1, 276–280.

Bekkum, H.V., Jacobs, P.A., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. 2001. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Amsterdam, Elsevier Science.

Bergquista, E.R., Fischerb, R.J. Sugdena, K.D., Martin, B.D. 2009. Inhibition by methylated organoarsenicals of the respiratory 2-oxo-acid dehydrogenases. *Journal of Organometallic Chemistry*. 694, 973–980.

Brangulis, A., Kuršs, V., Misāns, J., Stinkulis, Ģ. 1998. Latvijas ģeoloģiskā karte. Mērogs 1:500 000. Ģeoloģiskās uzbūves apraksts. Rīga, Valsts Ģeoloģijas dienests.

Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G., 2013. Structure and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Part A, second ed.* Amsterdam, Elsevier, 21–82.

Brovkina, J., Lakevičs, V., Stepanova, V., Ozoliņš, J., Bērziņa-Cimdiņa, L., Šuļga, S. 2012. Efektīvu sorbentu izstrāde uz Latvijas dabīgo mālu bāzes. *Materiālzinātne un Lietišķā Ķīmija*. 26,37-41.

Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multi-Molecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60(2), 309-319.

Bundschuh, J., Maity, J.P. 2015. Geothermal arsenic: Occurrence, mobility and environmental implications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42, 1214–1222.

Cebri'an, M.E., Albores, A., Garc'ia-Vargas, G. 1994. Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. In: Nriagu, J.O. (Eds.), *Arsenic in the Environment: Part II: Human Health and Ecosystem Effects*. New York, John Wiley & Sons Ltd, 93–107.

Chen, C. 2011. Arsenicosis in the world: From endemic to pandemic. In: Chen, C., Chiou, H. (Eds.), *Health hazards of environmental arsenic poisoning*. [S.l.], World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 256.

Chung, H.K., Kim, W.H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.Y., Park, P.K. 2015. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28, 241–246.

- Clifford, D., Subramonian, S., Sorg, T J. 1986. Removing dissolved inorganic contaminants from water. *Environmental Science & Technology*. 20(11), 1072-1080.
- Coles, C.A., Yong, R.N. 2002. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. *Applied Clay Science*. 22(1 – 2), 39 – 45.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*. 89(4), 713–764.
- Čakste, J. 1984. *Fizikālā ķīmija*. Rīga, Pēteru Stučka Latvijas Valsts Universitāte.
- Dambies, L. 2004. Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water. *Separation Science and Technology*. 39(3), 603-627.
- Djomgoue, P., Njopwouo, D. 2013. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 3(4), 275-282.
- Dousova, B., Grygar, T., Martaus, A., Fuitova, L., Kolousek, D., Machovic, V. 2006. Sorption of As(V) on aluminosilicates treated with Fe(II) nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 302(2), 424-431.
- Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U. 1998. Granular ferric hydroxide—A new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. 47(1), 30–35.
- Dupont, L., Jolly, G., Aplincourt, M. 2007. Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion. *Environmental Chemistry Letters*. 5(3), 125–129.
- Fomina, M., Gadd, G. M. 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*. 160, 3–14.
- Fox, K.R. 1989. Field Experience With Point-of-Use Treatment Systems for Arsenic Removal. *Journal American Water Works Association*. 2(81), 94-101.
- Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E. 2008. Arsenic pollution sources. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 197, 17-60.
- Gawel, J.E., Asplund, J.A., Burdick, S., Miller, M., Peterson, S.M., Tollefson, A., Ziegler, K., 2014. Arsenic and lead distribution and mobility in lake sediments in the southcentral Puget Sound watershed: the long-term impact of a metal smelter in Ruston, Washington. *Science of The Total Environment*. 472, 530–537.
- Gregor, J. 2001. Arsenic removal during conventional aluminium-based drinkingwater treatment. *Water Research*. 35(7), 1659-1664.
- Griffiths, P., de Hasseth, J.A. 2007. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2nd edn. New Jersey, Wiley-Blackwell.
- Guggenheim, S., Martin, R.T. 1995. Definiton of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*. 43(2), 255-256.
- Helsen, L. 2005. Sampling technologies and air pollution control devices for gaseous and particulate arsenic: A review. *Environmental Pollution*. 137(2), 305-315.
- Hendershot, W.H., Duquette, M. 1986. A simple barium chloride method for determining cationic exchange capacity and exchange cations. *Soil Science Society of America Journal*. 50(3), 605-608.
- Henke, K. 2009. *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. Wiltshire, John Wiley & Sons.

- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo – second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 34(5), 451 – 465.
- Hradil, D., Bezdička, P., Hradilová, J., Vašutová, V. 2016. Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques. *Microchemical Journal*. 125, 10–20.
- Huang Y.K., Lin K.H., Chen H.W., Chang C.C., Liu C.W., Yang M.H., Hsueh Y.M. 2003. Arsenic species contents at aquaculture farm and in farmed mouthbreeder (*Oreochromis mossambicus*) in blackfoot disease hyperendemic areas. *Food and Chemical Toxicology*. 41(11), 1491–1500.
- Yudovich, Y.E., Ketr, M.P. 2005. Arsenic in coal: a review. *International Journal of Coal Geology*. 61, 141 – 196.
- Joshi, A., Chaudhuri, M. 1996. Removal of arsenic from ground water by iron oxidecoated sand. *Journal of Environmental Engineering*. 122, 769–771.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I. 2002. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research*. 36, 5141–5155.
- Kyle, J. H., Breuer, P. L., Bunney, K. G., Pleysier, R. 2012. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. *Hydrometallurgy*. 107(1-2), 111-112.
- Kļaviņš, M., Roska, A. 1998. *Toksiskās vielas vidē*. Rīga, LU.
- Kostjukovs, J., Actiņš, A., Sarceviča, I., Karasa, J. 15.12.2010 A method for extraction of smectites from low smectite content clays. EU patent Nr. EP 2465820 A1.
- Kumar, K.V. 2006. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 137(3), 1538–1544.
- Li, Y., Bland, G.D., Yan, W. 2016. Enhanced arsenite removal through surface-catalyzed oxidative coagulation treatment. *Chemosphere*. 150, 650-658.
- Liao, L.B., Chen, W.M., Xiao, X.M. 2007. The generation and inactivation mechanism of oxidation–reduction potential of electrolyzed oxidizing water. *Journal of Food Engineering*. 78(4), 1326–1332.
- Lin, T.F., Wu, J.K. 2001. Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics. *Water Research*. 35 (8), 2049-2057.
- Lin, Z.S., Huang, Y. 2016. Tetraalkylammonium salt/alcohol mixtures as deep eutectic solvents for syntheses of high-silica zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 224, 75-83.
- Liu, Y., Ma, J., Yan, H., Ren, Y., Wang, B., Lin, C., Liu, X. 2016. Bioaccessibility and health risk assessment of arsenic in soil and indoor dust in rural and urban areas of Hubei province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 126, 14-22.
- Mandal, B.K. and Suzuki, K.T. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 58(1), 201–235.
- Manning, B.A., Goldberg, S. 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*. 60, 121–131.
- Meharg, A. 2005. *Venomous Earth – How Arsenic Caused The World's Worst Mass Poisoning*. [S.l.], Macmillan Science.
- Meunier, A. 2005. *Clays*. Berlin, Springer-Verlag.

- Miller Jr., W.H., Schipper, H.M., Lee, J.S., Singer, J., Waxman, S. 2002. Mechanisms of action of arsenic trioxide. *Cancer Research*. 69(1), 3893-3903.
- Mitchell, J.K. 1976. *Fundamentals Of Soil Behaviour*. New York, John Wiley.
- Mohan, D., Pittman, C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbent: a critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 142(1-2), 1-53.
- Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B., 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 137(1), 464-479.
- Morales, K.H., Ryan, L., Kuo, T.L., Wu, M. M., Chen, C.J. 2000. Risk of internal cancers from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*. 108(7), 655–661.
- Murray, H. 2007. *Applied clay mineralogy*. Bloomington, Elsevier.
- Nikodemus, O., Kārklīņš, A., Kļaviņš, M., Melecis, V. 2009. *Augsnes ilgtspējīga izmantošana un aizsardzība*. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds.
- Ning, R.Y. 2002. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*. 143(3), 237-241.
- O' Day, P.A. 2006. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*. 2(2), 77-83.
- Oatley, C.W., Nixon, W.C., Pease, R.F.W. 1965. Scanning electron microscopy. *Advances in Electronics and Electron Physics*. 21, 181–247.
- Pal, B.N. 2001. Granular Ferric Hydroxide for Elimination of Arsenic from Drinking Water. In: Ahmed, M.F. (Eds). *Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*. Tokyo, Bangladesh and the United Nations University, 59-68.
- Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., Serpaud, B., Bollinger, J.C. 2010. Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 342(1), 26-32.
- Parga, J.R., Vazquez, V., Moreno, H. 2009. Thermodynamic studies of the arsenic adsorption on iron species generated by electrocoagulation. *Journal of Metallurgy*. 2009, 1–9.
- Pi, K., Wang, Y., Xie, X., Liu, Y., Ma, T., Su, C. 2016. Multilevel hydrogeochemical monitoring of spatial distribution of arsenic: A case study at Datong Basin, northern China. *Journal of Geochemical Exploration*. 161, 16 -26.
- Pierce, M.L., Moore, C.B. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*. 16, 1247–1253.
- Pipira, D., Karušs, J. Kostjukovs, J. 2012. Latvijas juras Papiles svītas mālainie nogulumu un to minerālais sastāvs. *Materiālzinātne un Lietiskā Ķīmija*. 26, 28-36.
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T. 2006. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Research*. 40(3), 549–52.
- Rahman, M.M., Dong, Z., Naidu, R. 2015. Concentrations of arsenic and other elements in groundwater of Bangladesh and West Bengal, India: Potential cancer risk. *Chemosphere*. 139, 54 – 64.
- Ramaswami, A., Tawachsupa, S. Isleyen, M. 2001. Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters. *Water Research*. 35(18), 4474-4479.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T., Ueda, K. 2007. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*. 56(1), 90-100.
- Ratnaik, R.N. 2003. Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate Medical Journal*. 79(933), 391–396.
- Rauhvargers, A. 1996. *Vispārīgā ķīmija*. Rīga, Zinātne.

- Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Spencer, P. 2001. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 40(4), 395-420.
- Schneiter, R.W., Middlebrooks, E. J. 1983. Arsenic and fluoride removal from groundwater by reverse osmosis. *Environment International*. 9(4), 289-291.
- Sedmalis, U., Šperberga, I. 2009. Obtaining of Porous Expanded Clay Type Materials from Phyllosilicates by Thermal Treatment at the Temperature Range from 600 up to 1250 oC. *Materials Sciences and Applied Chemistry*. 19, 88-92.
- Shih, M.C., 2005. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*. 172(1), 85-97.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R., Moscou, L., Pierrotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*. 57(4), 603-619.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 112, 247-270.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17(5), 517-568.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O. 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*. 17, 259-284.
- Sterling, R.O., Helble, J.J., 2003. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates. *Chemosphere*. 51(10), 1111-1119.
- Stinkule, A. 2014. *Māli Latvijas zemes dzīlēs*. Rīga, RTU izdevniecība.
- Su, C., Puls, W.R. 2001. Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in situ groundwater remediation. *Environmental Science & Technology*. 35(7), 1487-1492.
- Švinka, R., Švinka, V., Dabare, L. 2011. Influence of Thermal Treatment on the Sorption Properties of Some Latvian Clays. *Material Science and Applied Chemistry*. 13, 76-76.
- Te, B., Wichitsathian, B., Yossapol, C. 2015. Modification of Natural Common Clays as Low Cost Adsorbents for Arsenate Adsorption. *International Journal of Environmental Science and Development*. 6(11), 799-804.
- Ulme, D., Šperberga, I. 2010. Triasa izcelsmes mālu ģeopolimerizācijas iespējas. No: 51. RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli. Rīga, RTU Izdevniecība, 175.-175.
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R., Botelho, C. 2015. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*. 151, 326-342.
- Vaculikova, L., Plevova, E. 2005. Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. 2(138), 167 - 175.
- Velde, B., 1995. Composition and mineralogy of clay minerals. In: Velde, B. (Eds.), *Origin and mineralogy of clays*. New York, Springer-Verlag, 8-42.
- Wang L., Wan C., Lee D., Liu X., Zhang Y., Chen X. F., Tay J. 2014. Biosorption of antimony(V) onto Fe(III)-treated aerobic granules. *Bioresource Technology*. 158, 351-354.

Wang, F., Ruan, M., Lin, H., Zhang, Y., Hong, H., Zhou, X. 2014. Effects of ozone pretreatment on the formation of disinfection by-products and its associated bromine substitution factors upon chlorination/chloramination of Tai Lake water. *Science of the Total Environment*. 475, 23-28.

Wang, S., Mulligan, N. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *The Science of the total environment*. 366(1), 1–21.

Xu, M. 2004. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology*. 85(2-3), 215–237.

Xu, W., Wang, H., Liu, R., Zhao, X., Qu, J. 2011. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 363, 320–326.

Xu, X., Gao, B., Jin, B., Yue, Q. 2016. Removal of anionic pollutants from liquids by biomass materials: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 215, 565–595.

Zehhaf, A., Benyoucef, A., Quijada, C., Taleb, S., Morallón, E. 2013. Algerian natural montmorillonites for arsenic(III) removal in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 12(2), 595-602.

Zhanga, T.L., Gaob, Y.X., Luc, J.F., Wang, K. 2000. Arsenite, arsenate and vanadate affect human erythrocyte membrane. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 79, 195–203.

Nepublicētie materiāli

Ozola, R., Krauklis, A., Leitietis, M., Burlakovs, J., Vircava, I., Ansone-Bertina, L., Bhatnagar, A., Klavins, M. 2016. FeOOH-modified clay sorbents for arsenic removal from aqueous solutions. *Environmental Technology and Innovation*. Pieejams: <http://www.journals.elsevier.com/environmental-technology-and-innovation/call-for-papers/special-issue-on-innovation-in-clay-and-nanomaterial-based-e> Atsauce tekstā: (Ozola et al., 2016)

Interneta resursi

Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs. [bez dat.]. *Māls*. Sk. 01.05.2015. Pieejams: <https://www.meteo.lv/lapas/geologija/zemes-dzilu-resursi/derigie-izraktenu-buvmaterialu-izejvielas-kudra-un-sapropelis-/mals/mals?id=1239&nid=591> Atsauce tekstā: (Māls, [bez dat.])

Segliņš, V. 2010. *Māli un mālu minerāli*. Valsts pētījumu programma. Sk. 25.04.2015. Pieejams: <http://www.lu.lv/vpp/zeme/malu-petijumi/nodreigi-par-maliem/malu-minerali/> Atsauce tekstā: (Segliņš, 2010)

PIELIKUMS

PXRD difraktogrammas nemodificētiem māliem: A) Juras perioda māls B) Triasa perioda māls C) Montmorillonīta mālu minerāls

